ORSAY
Série A
N° d'ordre

1082

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Alain LANGUILLE

INGENIEUR INSA (Génie Physique)

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'AUTODIFFUSION ET DE L'HETERODIFFUSION DANS LES METAUX CUBIQUES CENTRES

Soutenue le 7 mars 1973, devant la Commission d'Examen

MM. LACOMBE — Président

PHILIBERT
COQBLIN
CALAIS — Examinateurs

ORSAY
Série A
N° d'ordre

1082

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Alain LANGUILLE

INGENIEUR INSA (Génie Physique)

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'AUTODIFFUSION ET DE L'HETERODIFFUSION DANS LES METAUX CUBIQUES CENTRES

Soutenue le 7 mars 1973, devant la Commission d'Examen

MM. LACOMBE — Président

PHILIBERT
COQBLIN
CALAIS — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS.

Cette étude a été effectuée au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, dans les laboratoires du Département d'Eléments Combustibles à base de Plutonium (Section de Métallurgie du Plutonium et des Actinides).

J'exprime ma reconnaissance envers le Commissariat à l'Energie Atomique qui m'a permis, par son apport matériel et financier, de mener à bien ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à M. P. LACOMBE, Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay, Directeur de l'enseignement du Troisième cycle de Métallurgie Spéciale à l'Institut des Sciences et Techniques Nucléaires de Saclay, pour m'avoir orienté dans cette voie et accepté de présider le jury de ma thèse.

Je suis particulièrement reconnaissant à M. J. PHILIBERT, Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay et Directeur du Laboratoire de Physique des Matériaux au Centre National de Recherche Scientifique et à M. B. COQBLIN, maître de Recherches au laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, d'avoir bien voulu être membres de ce jury.

Je suis heureux de remercier M. D. CALAIS, Chef de la Section de Métallurgie du Plutonium et des Actinides pour m'avoir suivi et conseillé dans cette étude.

Que M. M.P. DARIEL du Centre de Recherches Nucléaires Neguev (Beer Cheva - Israël), soit remercié pour l'amicale et fructueuse coopération que nous avons pu avoir ensemble.

Je remercie également Mademoiselle TERRAZ, ingénieur au C.E.N. de Bruyères-le-Chatel ainsi que son équipe pour leur aimable coopération.

Enfin je souhaiterais témoigner toute ma plus vive sympathie à l'égard de tous mes collègues du laboratoire, anciens et nouveaux, pour l'estime et l'amitié qu'ils m'ont toujours prodiguées, en particulier Michel DUPUY, Clotilde REMY, Jean-François CORNET, Jean-André CORNET, Jean-Pierre ZANGHI, Jean-Pierre GOMEZ, Michel FROMONT.

Je voudrais également remercier M. CLOCCHIATTI pour l'aide technique constante qu'il m'a apportée.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542715_0026

PLAN

Pages

INTRODUCTION 3

CHAPITRE I : Considérations théoriques sur l'autodiffusion 5

I.1. Rappels généraux 5

I.2. Influence de la température 8

I.3. Influence de la pression 9

I.3.1. Expression du volume d'activation 9

I.3.2. Corrélation volume d'activation-fusion 11

I.3.3. Corrélation volume d'activation-enthalpie d'activation 12

CHAPITRE II : Mécanismes d'autodiffusion 15

II.1. Diffusion normale et anormale 15

II.1.1. Définition 15

II.1.2. Métaux cubiques centrés "normaux" 17

II.1.3. Métaux cubiques centrés "anormaux" 19

II.1.3.1. Les alcalins 19

II.1.3.2. Métaux cubiques centrés "anormaux" (Ti, Zr, Hf, U) 20

II.1.3.3. Métaux cubiques centrés "très anormaux" 21

II.2. Critères de normalité du point de vue de l'autodiffusion. 22

CHAPITRE III : Méthodes expérimentales 25

III.1. Préparation et recuit des couples de diffusion 25

III.1.1. Matériaux utilisés 25

III.1.2. Couples d'autodiffusion 26

III.1.3. Couples d'hétérodiffusion et couples chimiques 27

III.2. Méthodes d'analyse 28

III.2.1. Méthode par abrasion 28

III.2.2. Couples massifs 28

III.2.3. Méthodes de comptage 29

III.2.3.1. Comptage γ 29

III.2.3.2. Comptage α 29

III.2.3.3. Microanalyse X 30

III.3. Dispositif expérimental sous pression 30

III.3.1. Choix de la chambre de compression 30

III.3.2. Mesure de la température 31

III.3.3. Précautions expérimentales (cas du cérium) 32

III.4. Solutions de l'équation de FICK 33

III.4.1. D est indépendant de la concentration 33

III.4.1.1. Diffusion à partir d'une couche plane infiniment mince 33

III.4.1.2. Diffusion à partir d'un couple soudé 35

III.4.2. D dépend de la concentration 36

CHAPITRE IV : Résultats d'autodiffusion 37

IV.1. Choix des métaux 37

IV.1.1. Analogie entre le plutonium et le cérium 37

IV.1.2. Situation expérimentale dans le cérium 38

IV.1.3. Choix du lanthane 40

IV.2. Autodiffusion dans le cérium 40

IV.2.1. Autodiffusion sous pression normale 40

IV.2.1.1. Résultats 40

IV.2.1.2. Comparaison des résultats 41

IV.2.2. Autodiffusion sous pression 41

IV.2.3. Discussion des résultats 43

IV.2.3.1. Possibilité d'un effet parasite 44

- Diffusion superficielle et diffusion intergranulaire 44

- Diffusion le long des dislocations 45

- Influence des impuretés 45

IV.2.3.2. Différents mécanismes proposés 47

- Mécanisme par lacunes 47

- Mécanisme par "interstitiels activés" 48

IV.3. Autodiffusion dans le lanthane 50

IV.3.1. Résultats 50

IV.3.2. Interprétation 51

IV.3.2.1. Mécanisme par lacunes relaxées 52

IV.3.2.2. Mécanisme par "interstitiels activés" 52

IV.4. Mécanisme d'autodiffusion dans les Terres Rares 54

IV.4.1. Mécanisme d'autodiffusion dans la phase compacte 54

IV.4.2. Mécanisme d'autodiffusion dans la phase cubique centrée 55

CHAPITRE V : Hétérodiffusion dans les métaux. 57

V.1. Résultats expérimentaux 58

V.1.1. Dans le titane β 58

V.1.2. Dans le cérium 60

V.2. Situation générale du point de vue des solutés rapides 61

V.2.1. Position du problème 61

V.2.2. Résultats bibliographiques 64

V.2.3. Critères généraux 65

V.2.3.1. Enoncé 65

V.2.3.2. Analyse de quelques points concernant l'hétérodiffusion 66

- Cas de l'or et l'argent 66

- Matrice présentant une transformation allotropique 67

- Hétérodiffusion dans les métaux hexagonaux 68

V.3. Interprétation de nos résultats 70

V.3.1. Dans le titane β 70

V.3.2. Dans le cérium 71

CONCLUSIONS 73

ANNEXES

ANNEXE I : Correction des mesures du volume d'activation 79

1 - Correction de la mesure du volume d'activation 79

2 - Correction de dilatation sous pression dans le cérium δ 82

ANNEXE II : Influence de la transformation allotropique β ⟷ α et de l'oxygène sur la répartition du plutonium dans les alliages TiPu dilués 85

1 - Hypothèses avancées 85

2 - Analyse des résultats 87

ANNEXE III : Programme de corrections de sonde pour un système binaire 89

1 - Bref rappel des facteurs correctifs 90

2 - Utilisation du programme CORREC 92

ANNEXE IV : Variation du rayon atomique d'un élément en fonction du nombre d'électrons de valence 95

1 - Description rapide du modèle utilisé 95

2 - Résultats

3 - Variation du rayon atomique des Lanthanides 97

ANNEXE V : Mesure des paramètres élastiques dans les phases cubiques centrées 99

1 - Constantes élastiques dans les métaux Zr, Ti, U 99

2 - Constantes élastiques dans le lanthane 101

ANNEXE VI : Valence dans le cérium et dans le lanthane 103

1 - Valence dans le cérium 103

2 - Métaux à pente du liquidus faible ou négative 104

3 - Valence dans le lanthane 105

ANNEXE VII : Température de fusion des phases α, γ, δ du cérium 107

ANNEXE VIII : Diffusion chimique 109

1 - Système Plutonium-Titane 109

1.1. Etablissement du diagramme 110

1.2. Résultats de diffusion 110

2 - Système lanthane-praséodyme 110

ANNEXE IX : Calcul des énergies et des volumes de migration et de formation de défauts 113

LISTE DES TABLEAUX.

I - Caractéristiques d'autodiffusion dans les métaux cubiques centrés.

II - Analyse des impuretés dans les terres rares (La-Ce-Pr).

III - Analyse des métaux (Ti et Pu).

IV - Coefficients d'autodiffusion dans le cérium δ .

V - Paramètres d'autodiffusion dans le cérium δ .

VI - Coefficients d'autodiffusion dans le cérium δ sous pression.

VII - Coefficients d'autodiffusion dans le lanthane γ .

VIII - Paramètres d'autodiffusion dans les terres rares et le plutonium.

IX - Coefficients d'hétérodiffusion du palladium dans le titane β.

X - Coefficients d'hétérodiffusion du plutonium dans le titane β.

XI - Coefficients d'hétérodiffusion de l'or et l'argent dans le cérium.

XII - Hétérodiffusion dans le plomb, l'indium et l'étain.

XIII - Hétérodiffusion dans l'aluminium.

XIV - Hétérodiffusion dans les métaux alcalins.

XV - Hétérodiffusion dans le thallium, l'uranium γ et le plutonium ε .

XVI - Hétérodiffusion dans le titane.

XVII - Hétérodiffusion dans le zirconium.

XVIII - Hétérodiffusion dans le lanthane et le cérium.

XIX - Hétérodiffusion dans le praséodyme et le néodyme.

XX - Hétérodiffusion dans les métaux réfractaires.

XXI - Corrections de dilatation sous pression dans le cérium.

XXII - Variation du rayon atomique des éléments de la 4ème période.

XXIII - Variation du rayon atomique des éléments de la 6ème période.

XXIV - Constantes élastiques et physiques dans l'uranium, le zirconium et le titane pour leurs diverses phases.

XXV - Module d'YOUNG et module de cisaillement dans le lanthane.

XXVI - Diverses constantes des terres rares à température ambiante.

XXVII - Valence dans les phases du cérium.

XXVIII - Coefficients de diffusion chimique dans le système La-Pr à 902 °C.

XXIX - Energie de formation et de migration de la lacune dans les métaux alcalins.

LISTE DES FIGURES.

1 - Variation des énergies d'activation pour l'autodiffusion de divers métaux en fonction de leur température de fusion (droite $Q = 34\ T_f$).

2 - Graphe d'ARRHENIUS d'autodiffusion dans les métaux cubiques centrés ($\text{Log } D = f\ (T_f/T)$).

3 - Schémas montrant les positions d'interstitiels dissociés.

4 - Schéma des graphes d'ARRHENIUS dans les métaux.

5 - Spectre d'émission γ du lanthane 140.

6 - Courbe concentration-pénétration d'un couple Ti Pu 0,5 % atom Pu/Ti recuit 118 h à 907 °C (microanalyse X et autoradiographie α).

7 - Schéma de la chambre de compression "type piston-cylindre".

8 - Microfour utilisé pour les études aux hautes pressions.

9 - Recuit type de diffusion sous pression dans le cérium δ (cycles P-T et t-T).

10 - Diagramme de phases P-T du plutonium.

11 - Diagramme de phases P-T du cérium.

12 - Autodiffusion dans le cérium sous pression normale (droites $\text{Log } A = f\ (X^2)$).

13 - Autodiffusion dans le cérium δ (graphe d'ARRHENIUS $\text{Log } D = f\ (1/T)$).

14 - Autodiffusion dans le cérium γ et δ .

15 - Autodiffusion du cérium δ sous pression (droites Log A = f (X^2)).

16 - Autodiffusion du cérium δ sous pression - Log D = f (P).

17 - Corrélation fusion-diffusion pour le cérium δ . Log D = f (T_f (P)/T).

18 - Variation du coefficient d'autodiffusion en fonction du rapport T_f (P)/T pour différents éléments.

19 a - Autodiffusion du lanthane γ . Droite Log A = f (X^2).

19 b - Autodiffusion du lanthane γ . Droite Log D = f (1/T).

20 - Autodiffusion dans les terres rares La-Ce-Pr.

21 - Hétérodiffusion du palladium dans le titane β . Log A = f (X^2).

22 - Hétérodiffusion du plutonium dans le titane β . Log D = f (1/T).

23 - Hétérodiffusion du palladium dans le titane β . Log D = f (1/T).

24 - Hétérodiffusion de l'or et l'argent dans le cérium.

25 - Variation du rayon atomique montrant certains solvants dans lesquels des solutés rapides ont été décelés.

26 - Hétérodiffusion de quelques éléments dans le titane β .

27 - Enregistrement de microanalyse X montrant les discontinuité observées dans un alliage Ti/2,5 pds % Pu.

28 - Alliage Ti/2,5 pds % Pu recuit 200 h à 920 °C et trempé à l'huile

a - Micrographie

b - Autoradiographie α .

29 - Courbe de corrections de sonde dans le système Pu-Ti.

30 - Variation du rayon atomique des éléments de la 4ème période.

31 - Variation du rayon atomique des lanthanides en fonction du nombre d'électrons f et de la valence.

32 - Courbe du module d'YOUNG de l'uranium.

33 - Courbe du module d'YOUNG du titane.

34 - Courbe du module d'YOUNG du zirconium.

35 - Micrographe du lanthane utilisé à 20 °C.

36 - Courbe du module d'YOUNG et du module de cisaillement dans le lanthane.

37 - Courbe S = f (T) pour le cérium : exemple de détermination des caractéristiques de fusion pour le cérium γ .

38 - Courbe H = f (1/T) pour le cérium.

39 - Courbes dilatométriques d'alliages Ti-Pu.

40 - Micrographie d'alliages biphasés Ti Pu recuits 300 h à 520 °C et tremprés à l'huile.

41 - Relation entre le diagramme d'équilibre et la courbe de diffusion d'un couple polyphasé
(Pu Ti ε + Ti Pu β) / Ti α .

42 - Diagramme de phases Pu-Ti.

43 - Diffusion chimique dans le système Pu-Ti.

44 - Couple La-Pr recuit 2 400 s à 902 °C.

a - Courbe concentration-pénétration (dosage en lanthane).

b - Courbe concentration-pénétration (dosage en praséodyme).

c - Micrographie de la zone de diffusion correspondante.

45 - Variation du coefficient de diffusion chimique en fonction de la concentration dans le système La Pr à 902 °C.

INTRODUCTION.

Durant ces dernières années, les phénomènes de transport à l'état solide ont été particulièrement étudiés, principalement en vue de déterminer les défauts mis en jeu lors de la diffusion. En effet, les défauts ponctuels permettent la migration des atomes à l'intérieur d'un cristal. Jusqu'à ces dix dernières années, les lacunes semblaient avoir un rôle prépondérant dans la diffusion à l'état solide. Actuellement, la situation est beaucoup moins claire. Si dans les métaux à structure compacte ce mécanisme monolacunaire (ou bilacunaire près du point de fusion) est bien vérifié, il semble beaucoup plus controversé dans les structures cubiques centrées, plus ouvertes, ce qui permet l'intervention d'autres défauts tels que les auto-interstitiels. Aussi y a-t-il eu classification des métaux en deux catégories : les métaux "normaux" du point de vue de la diffusion, c'est-à-dire ceux obéissant à un mécanisme lacunaire simple, pour lesquels la loi semi-empirique de VAN LIEMPT est vérifiée, et les métaux "anormaux" qui présentent des écarts à cette loi. Il apparaît dès maintenant que cette séparation est spécieuse et qu'elle doit être nuancée. Dans cette étude, nous nous sommes limités aux métaux cubiques centrés car ce domaine est le plus sujet à discussion du point de vue des mécanismes d'autodiffusion.

Nous avons choisi l'étude de l'autodiffusion dans le cérium δ, métal dans lequel nous prévoyons un coefficient de

diffusion extrêmement élevé et un volume d'activation négatif par analogie avec les résultats de CORNET J.A. obtenus dans le plutonium ε, ce dernier interprète ses mesures par un mécanisme mettant en jeu des autointerstitiels dont le rayon atomique est réduit par une promotion d'électrons du type 5 f $\longrightarrow$ 6 d. Pour la même raison, l'étude de l'autodiffusion dans le lanthane γ, métal ne possédant a priori pas d'électrons f a été entreprise puisque nous pensons ne plus pouvoir appliquer directement ce modèle.

La très haute diffusivité de certaines impuretés dans des solvants cubiques centrés et cubiques à faces centrées peut s'interpréter par un mécanisme du type dissociatif. A l'aide des mesures de coefficients d'hétérodiffusion de solutés dans le titane β et le cérium (métaux "anormaux" du point de vue de l'autodiffusion), nous avons essayé de dégager des idées simples relatives aux matrices qui permettent une diffusion extrêmement rapide de certains solutés.

CHAPITRE I

CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR L'AUTODIFFUSION.

I.1. Rappels généraux.

Par la théorie atomique de l'autodiffusion, c'est-à-dire en l'absence de tout gradient de concentration, le coefficient d'autodiffusion D est donné par l'équation d'EINSTEIN [1] :

$$D = \lim_{t \to \infty} \frac{\langle X^2 \rangle}{2t} \qquad (1)$$

$\langle X^2 \rangle$ est le parcours quadratique moyen suivant une direction donnée pendant le temps t. Cette formule peut être démontrée à partir d'un calcul de flux d'atomes et de la loi de FICK [2].

Pour un déplacement au hasard de l'atome effectuant n sauts successifs pendant le temps t, le parcours quadratique moyen s'exprime de la manière suivante :

$$\langle X^2 \rangle = \sum_{i=1}^{n} \langle x_i^2 \rangle = \langle \sum_{j=1}^{Z} n_j x_j^2 \rangle$$

où n_j est le nombre de sauts dans la direction du $j^{ième}$ proche voisin, x_j est la projection suivant l'axe des x d'un tel saut,
Z est la coordinence.

La fréquence de saut Γ_j est par définition :

$$\Gamma_j = n_j/t$$

et
$$< X^2 > = t \sum_{j=1}^{Z} \Gamma_j x_j^2 \qquad (2)$$

La combinaison des équations (1) et (2) donne :

$$D = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{Z} \Gamma_j x_j^2 \qquad (3)$$

Le coefficient d'autodiffusion va dépendre de la structure cristalline, il devient, dans le cas d'un cristal cubique de paramètre a :

$$D = \Gamma_o \cdot a^2$$

où Γ_o est la fréquence moyenne de saut.

Plus généralement, il s'exprime sous la forme :

$$D = \gamma \Gamma_o a^2 \qquad (4)$$

où γ est une constante qui dépend de la structure ($\gamma = 1$ pour l'autodiffusion dans les structures cubiques).

La fréquence de saut Γ_o s'explicite suivant l'équation suivante :

$$\Gamma_o = \nu_o \exp - \frac{\Delta G}{kT} \qquad (5)$$

où ν_o est la fréquence moyenne de vibration du réseau
($\nu_o \simeq \frac{3}{4} \nu_D$, avec ν_D fréquence de DEBYE)
ΔG est la variation d'enthalpie libre associée à un saut de diffusion,

T est la température absolue,
k est la constante de BOLTZMANN.

Dans le cas d'un mécanisme de diffusion par l'intermédiaire d'un défaut donné, la variation d'énergie libre ΔG se décompose en deux termes, l'un ΔG_f correspondant à la formation du défaut, l'autre ΔG_m à la migration du défaut.

$$\Delta G = \Delta G_f + \Delta G_m .$$

En fait, les différents sauts successifs ne se font pas au hasard mais sont corrélés et le facteur de corrélation f est défini de la manière suivante :

$$f = \lim_{t \to \infty} \frac{\langle X^2 \rangle_{\text{effectif}}}{\langle X^2 \rangle_{\text{hasard}}}$$

avec $$\langle X^2 \rangle_{\text{effectif}} = \sum_{i=1}^{n} \langle x_i^2 \rangle + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} \langle x_i x_j \rangle$$

$$\langle X^2 \rangle_{\text{hasard}} = \sum_{i=1}^{n} \langle x_i^2 \rangle$$

Soit $$f = 1 + \lim_{n \to \infty} \left(2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} \langle x_i x_j \rangle \Big/ \sum_{i=1}^{n} \langle x_i^2 \rangle \right)$$

$$f = 1 + \lim_{n \to \infty} \left(\frac{2}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} \langle \cos \theta_{ij} \rangle \right) \quad (6)$$

avec $\cos \theta_{ij}$ cosinus de l'angle entre les deux sauts successifs i et j.

Le facteur de corrélation peut être calculé à partir de la formule (6) par la méthode analogique [3] et par la méthode

matricielle [4] pour un mécanisme de diffusion et une structure donnés.

Le coefficient de diffusion s'exprime alors sous la forme :

$$D = \gamma\, a^2\, \nu_o\, f\, \exp - \frac{\Delta G}{kT} \qquad (7)$$

I.2. Influence de la température.

La fonction de GIBBS peut s'exprimer en termes de variations d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

L'équation (7) peut alors s'écrire :

$$D = \gamma\, a^2\, \nu_o\, f \exp \left\{ (\Delta S_f + \Delta S_m)/k \right\} \exp \left\{ - (\Delta H_f + \Delta H_m)/kT \right\} \qquad (8)$$

Par définition, la quantité Q appelée énergie d'activation expérimentale est donnée par :

$$Q = - k \left[\partial \ln D / \partial (1/T) \right]_P$$

En prenant la dérivée logarithmique de la formule (8) :

$$Q = + (\Delta H_f + \Delta H_m) - k \quad \partial \ln \gamma\, a^2\, \nu_o\, f \,/\, \partial (1/T) \Big)_P$$

Sachant que $\partial \ln \gamma\ \nu_o\, f / \partial (1/T) \sim 0$

et $$\frac{\partial \ln a^2}{\partial\, 1/T} = - 2\alpha\, T^2$$

où α est le coefficient de dilatation linéaire ; ce terme est donc très petit (de l'ordre de quelques calories avec $\alpha \sim 10^{-6}$ et $T \sim 10^3$ °K). Il en résulte que :

$$Q = \Delta H_f + \Delta H_m = \Delta H$$

L'étude de la variation du coefficient de diffusion en fonction de la température à pression constante conduit directement à l'évaluation de la somme des termes d'enthalpie d'activation. La formule (8) reflète donc exactement la loi d'ARRHENIUS :

$$D = D_o \exp - \frac{Q}{kT} \qquad (9)$$

dans laquelle
$$\begin{cases} D_o = \gamma\, a^2\, \nu_o\, f \exp\left\{(\Delta S_f + \Delta S_m)/k\right\} \\ Q = \Delta H_f + \Delta H_m \end{cases} \qquad (10)$$

où D_o est appelé le facteur de fréquence.

I.3. Influence de la pression.

I.3.1. Expression du volume d'activation.

L'étude de la variation du coefficient de diffusion sous pression P à température constante T , donne également des renseignements sur le mécanisme de diffusion.

La fonction de GIBBS s'écrit sous la forme :

$$\Delta G = P\, \Delta V - T \Delta S$$

La variation de volume ΔV associée au processus de diffusion s'écrit [5] :

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T$$

Ce terme ΔV représente le volume d'activation lié à l'autodiffusion, il est égal à :

$$\Delta V = \Delta V_f + \Delta V_m \qquad (11)$$

où ΔV_f est le volume de formation du défaut c'est-à-dire la variation de volume du cristal lors de l'introduction du défaut, et ΔV_m est le volume de migration du défaut, c'est-à-dire la variation de volume du cristal quand un atome passe de sa position d'équilibre à la position col du saut de diffusion

$$\Delta V = - kT \left(\frac{\partial \ln D}{\partial P} \right)_T + kT \left(\frac{\partial \ln \gamma a^2 f \nu_o}{\partial P} \right)_T \qquad (12)$$

Le deuxième terme de cette équation est en général faible, il peut être évalué :

$$\left(\frac{\partial \ln a^2}{\partial P} \right)_T = \frac{2}{3} \left(\frac{\partial \ln a^3}{\partial P} \right)_T = - \frac{2}{3} \chi_T$$

où χ_T est la compressibilité isotherme.

$$\left(\frac{\partial \ln \nu}{\partial P} \right)_T \simeq \left(\frac{\partial \ln \nu_D}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T = \Theta \chi_T$$

où Θ est la constante de GRUNEISEN

d'où $$\Delta V = - kT \left\{ \left(\frac{\partial \ln D}{\partial P} \right)_T + \chi_T (2/3 - \Theta) \right\} \qquad (13)$$

L'expression (13) n'est valable que si le coefficient D est celui mesuré dans les conditions expérimentales de recuit (pression et température) (voir annexe I).

Il faut remarquer que la notion de volume de migration n'est pas très claire d'un point de vue thermodynamique. De façon stricte, il paraît abusif d'utiliser la thermodynamique d'équilibre pour analyser un processus dynamique.

I.3.2. Corrélation volume d'activation - fusion.

NACHTRIEB et RICE [6] ont remarqué que le coefficient d'autodiffusion ne dépendait que du rapport $\frac{T_f(P)}{T}$ où $T_f(P)$ représente la température de fusion à la pression P.

En négligeant la variation de a et ν_o avec la pression, l'expression (13) s'écrit :

$$\Delta V = - kT \left(\frac{\partial \ln D}{\partial P} \right)_T$$

$$\Delta V = - kT \cdot \frac{d \ln D}{d (T_f/T)} \cdot \left(\frac{\partial T_f(P)/T}{\partial P} \right)_T$$

$$\Delta V = - kT \cdot \frac{1}{T_f} \frac{d \ln D}{d\ 1/T} \cdot \frac{1}{T} \frac{d T_f(P)}{dP}$$

Sachant que $\Delta H = - k \left(\frac{\partial \ln D}{\partial (1/T)} \right)_P$, l'équation précédente devient :

$$\Delta V = + \Delta H \cdot \frac{d \ln T_f(P)}{dP} \qquad (14)$$

Or l'équation de CLAPEYRON s'écrit :

$$\frac{d \ln T_f(P)}{dP} = \frac{\Delta V_f}{\Delta H_f}$$

où ΔV_f est le changement de volume à la fusion et ΔH_f l'enthalpie de fusion.

L'équation (14) donne :

$$\Delta V = \Delta H \frac{\Delta V_f}{\Delta H_f} \qquad (15)$$

Cette corrélation implique que les phénomènes de fusion et de diffusion sont liés. La fusion met en cause simultanément des propriétés de la phase solide et de la phase liquide (égalité des énergies libres). La diffusion, dans notre cas, ne se rapporte qu'à la phase solide. Actuellement, la relation (15) qui est généralement bien vérifiée n'a pas encore reçue de démonstration théorique.

I.3.3. Corrélation volume d'activation - enthalpie d'activation.

ZENER [7] a déterminé le volume d'activation en assimilant le travail nécessaire au mécanisme de diffusion à un travail élastique. Il est possible de retrouver sa relation par un chemin plus direct.

Reprenons la définition du volume d'activation :

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T$$

$$\Delta V = \Delta G \left(\frac{\partial \ln \Delta G}{\partial P} \right)_T$$

En supposant comme l'a fait ZENER que la variation d'énergie libre ΔG est proportionnelle au module de cisaillement μ et au volume atomique V, il s'ensuit :

$$\Delta V = \Delta G \left\{ \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial P} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T \right\}$$

$$\Delta V = \Delta G \, \chi_T \left\{ - \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln V} \right)_T - 1 \right\}$$

En première approximation, supposons également que la compressibilité χ_T est inversement proportionnelle au module de cisaillement μ (coefficient de POISSON σ indépendant de la pression) :

$$\Delta V = \Delta G \, \chi_T \left\{ + \left(\frac{\partial \ln \chi_T}{\partial \ln V} \right)_T - 1 \right\}$$

Or
$$\gamma = - \frac{1}{6} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln \chi_T}{\partial \ln V} \right)_T \qquad (16)$$

soit $\left(\frac{\partial \ln \chi_T}{\partial \ln V} \right)_T = 2\,\gamma + \frac{1}{3}$

Nous aboutissons ainsi à la relation de ZENER :

$$\Delta V = 2 \, . \, \Delta G \, . \chi_T \, (\gamma - 1/3) \qquad (17)$$

Il est possible de retrouver la relation empirique de KEYES [8] en supposant que $\Delta G \simeq \Delta H$.

et $2 \, (\gamma - 1/3) \sim 4$ pour les métaux normaux :

$$\Delta V = 4 \chi_T \, \Delta H \qquad (18)$$

N.B. : Cette relation ne permet pas de trouver le bon signe de ΔV pour le cérium δ.

CHAPITRE II

MECANISMES D'AUTODIFFUSION.

II.1. Diffusions normale et anormale.

II.1.1. Définition.

Nous avons vu que le coefficient d'autodiffusion dépend de la température absolue T par la loi d'ARRHENIUS bien connue :

$$D(T) = D_o \exp(-Q/RT) \qquad (9)$$

Pour un métal normal du point de vue de la diffusion, si le coefficient de diffusion est mesuré soigneusement, le graphe d'ARRHENIUS (courbe du Log D en fonction de 1/T) est une droite. Jusqu'à ces dernières années, cette relation (9) donnait une bonne représentation des mesures faites dans la plupart des solides. L'énergie d'activation Q est indépendante de la température, elle est sensiblement proportionnelle à la température de fusion T_f et suit la loi semi-empirique de VAN LIEMPT :

$$Q \simeq 34\, T_f \qquad (19)$$

Cette loi est suivie avec une bonne approximation par la majorité des éléments métalliques. Les métaux de structure

compacte (c.f.c , h.c) obéissent bien à cette règle (Fig. 1). En revanche, les écarts à cette loi sont nombreux dans le cas des structures cubiques centrées. Dans cette structure plus ouverte, il est possible de distinguer deux classes :

La première classe est celle des métaux cubiques centrés "normaux" vis-à-vis de la diffusion, elle réunit les métaux de transition des colonnes Va et VIa (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Tl, Fe).

La deuxième classe est celle des métaux c.c. "anormaux" du point de vue de la diffusion, elle regroupe les alcalins, les métaux de la colonne IVa (Ti, Zr, Hf), le praséodyme , le plutonium et l'uranium.

Le critère de normalité en autodiffusion est défini par le fait que le coefficient de diffusion obéit à la loi d'ARRHENIUS avec une énergie d'activation Q sensiblement égale à celle calculée par la loi de VAN LIEMPT. Ce critère peut paraître arbitraire mais il permet de classer les éléments d'une manière satisfaisante. Les métaux normaux diffusent suivant la loi suivante [9] :

$$D \sim 0{,}3 \exp (- 34\ T_f/T) \qquad (20)$$

Le coefficient d'autodiffusion près du point de fusion pour un métal normal est compris entre 10^{-7} $cm^2 . s^{-1}$ et 10^{-8} $cm^2 . s^{-1}$. Pour tous les métaux anormaux, le coefficient est supérieure à 10^{-7} $cm^2 . s^{-1}$ et peut être comparé au coefficient d'autodiffusion dans un liquide ($D_L \geq 10^{-5}$ $cm^2 . s^{-1}$). Il est à remarquer que dans certains solides, le coefficient d'autodiffusion près du point de fusion est très faible, ainsi pour le germanium [10], il est égal à 10^{-12} $cm^2 . s^{-1}$.

Le tableau I récapitule les paramètres de diffusion dans les métaux c.c. étudiés jusqu'à maintenant. Il est possible de reporter ces coefficients de diffusion en fonction de la température réduite T_f/T (Figure 2).

II.1.2. Métaux cubiques centrés normaux.

Cette classe réunit les métaux de transition des colonnes Va et VIa. PEART et ASKILL [35] ainsi que NEUMANN [36] ont étudié les mécanismes de diffusion dans ces métaux. Ces auteurs sont unanimes pour attribuer la diffusion à basse température aux lacunes puis les bilacunes interviennent entre $0,8\ T_f$ et T_f, c'est-à-dire sous le point de fusion.

Le coefficient de diffusion pour un mécanisme monolacunaire D^L est donné par l'expression (8) dans un cubique :

$$D^L = f^L a^2 \nu_o^L \exp(\Delta S^L/k) \exp(-\Delta H^L/kT)$$

$$D^L = D_o^L \exp(-\Delta H^L/kT)$$

où D_o^L est le facteur de fréquence associé au mécanisme par monolacunes.

La contribution due aux bilacunes peut s'exprimer sous la forme :

$$D^B = f^B a^2 \nu_o^B \exp(\Delta S^B/k) \exp(-\Delta H^B/kT)$$

Soit $$D^B = D_o^B \exp(-\Delta H^B/kT)$$

Dans ce qui précède, l'indice L fait référence au mécanisme monolacunaire et l'indice B au mécanisme par bilacunes.

Le coefficient d'autodiffusion D est la somme des deux exponentielles

$$D = D_o^L \exp(-\Delta H^L/kT) + D_o^B \exp(-\Delta H^B/kT) \quad (21)$$

Il est possible d'expliciter ΔH^B variation d'enthalpie correspondant au mécanisme par bilacunes :

$$\Delta H^B = \Delta H_f^B + \Delta H_m^B$$

$$\Delta H^B = 2\Delta H_f^L + \Delta H_m^B - \Delta H_l^B \quad (22)$$

où ΔH_l^B est l'énergie de liaison des bilacunes.

L'étude complète de NEUMANN [36] montre que dans les métaux cubiques centrés les énergies de migration, de formation des lacunes et bilacunes peuvent s'exprimer empiriquement en fonction de l'enthalpie de sublimation ΔH_s.

$$\begin{cases} \Delta H_f^L = 0,360\ \Delta H_s \\ \Delta H_m^L = 0,206\ \Delta H_s \end{cases} \qquad \begin{cases} \Delta H_f^B = 0,677\ \Delta H_s \\ \Delta H_m^B = 0,136\ \Delta H_s \\ \Delta H_l = 0,051\ \Delta H_s \end{cases}$$

$$Q^L = 0,566\ \Delta H_s \qquad Q^B \simeq 0,813\ \Delta H_s$$

Il s'en suit que : $Q^B \sim 1,44\ Q^L$.

Expérimentalement, les métaux appartenant à cette classe présentent les caractéristiques suivantes :

$$\begin{cases} 0,01\ cm^2.s^{-1} < D_o^L < 1\ cm^2.s^{-1} \text{ et } Q^L \sim 34\ T_f \\ 10\ cm^2.s^{-1} < D_o^B < 200\ cm^2.s^{-1} \text{ et } Q^B \sim 1,4\ Q^L. \end{cases}$$

Le vanadium [21] est le premier métal où la superposition de ces deux mécanismes a été proposée car le graphique d'ARRHENIUS présente une courbure nette.

II.1.3. Métaux cubiques centrés "anormaux".

Dans cette classe, nous distinguerons les alcalins, les métaux "anormaux" classiques (Tiβ , Zrβ , Hfβ , Uγ), et les métaux "très anormaux" tels que Puε , Prβ .

II.1.3.1. Les alcalins

L'autodiffusion dans les alcalins a été beaucoup étudiée et il était généralement admis, que le mécanisme de diffusion était un mécanisme lacunaire simple. Mais de récentes mesures d'autodiffusion dans le sodium [37] et dans le potassium [37] par MUNDY, MILLER et PORTE ont amené ces auteurs à envisager la superposition de plusieurs mécanismes de diffusion dans ces métaux.
Le graphe d'ARRHENIUS dans le sodium n'est pas une droite, plusieurs auteurs s'accordent à reconnaître trois mécanismes d'autodiffusion [37] [38]. Un mécanisme par interstitiels dissociés est proposé par BROWN, WORSTER, MARCH, PERRIN et BULLOUGH [40]. Dans ce type de défaut (split interstitial), deux atomes occupent un site du réseau et la migration de ce défaut se fait par déplacement d'un atome proche voisin et formation d'un interstitiel dissocié avec ce dernier (Fig. 3). Cette hypothèse est basée sur la faible valeur de l'effet isotopique dans le sodium. L'énergie de migration d'un tel interstitiel est très faible ($E_m < 0,01$ eV). Ce type de mécanisme est réfuté par HESKETH [41], ce dernier se base sur les résultats dilatométriques dans le sodium [42] [43] qui montrent que les lacunes sont mobiles dans le sodium avec une enthalpie de formation de 0,42 eV, valeur qui conduit à une enthalpie de migration très faible de 0,03 eV déduite de l'enthalpie d'autodiffusion 0,45 eV.

L'interprétation la plus consistante avec le fait que le volume d'activation du processus de haute température est environ le double de celui du processus de basse température [37] est la superposition des trois mécanismes suivants : interstitiels indirects à basse température, monolacunes dans le domaine de température moyenne, bilacunes à haute température. Néanmoins, aucune solution ne paraît définitive dans ce cas.

II.1.3.2. Métaux cubiques centrés "anormaux" Ti, Zr, Hf, U.

Les éléments de la colonne Va, Tiβ, Zrβ, Hfβ et l'uraniumγ ont été classés depuis longtemps parmi les métaux "anormaux" du point de vue de la diffusion [44]. Ils se caractérisent par les anomalies suivantes :

- Graphe d'ARRHENIUS non linéaire.
- Faibles valeurs de Q et D_o à basse température.
- Coefficients d'autodiffusion élevés.

Deux hypothèses sont avancées pour expliquer ces anomalies. Un seul mécanisme peut jouer dans tout le domaine de température avec une énergie d'activation qui dépendrait de la température.

La seconde hypothèse fait intervenir la superposition de plusieurs mécanismes. La diffusion par monolacunes et même par bilacunes (cas du Zrβ [17]) est prépondérante à haute température alors que le mécanisme de basse température résulte de la diffusion par court-circuit le long des dislocations, mécanisme développé par HART [45] :

$$D \simeq g D_d + (1 - g) D_v \qquad (23)$$

où D est le coefficient en volume apparent,

D_v le coefficient en volume réel dans le métal sans dislocations,

D_d le coefficient de diffusion le long des dislocations,

g la fraction de temps passée par les atomes le long des dislocations.

Ce modèle est directement applicable dans les métaux tels que le titane et le zirconium pour lesquels la transformation $\alpha_{hc} \longrightarrow \beta_{cc}$ martensitique introduit dans la phase β cubique centrée de fortes densités de dislocations (10^9 cm^{-2}). Ces dislocations se recuisent d'ailleurs très difficilement et ne s'annihilent qu'au-dessus de 1 400 °C. Mais ces densités de défauts ne suffisent pas pour obtenir des coefficients aussi élevés à basse température. KIDSON a pensé à une accélération de la diffusion due à une forte liaison lacune-impuretés [46].

Pour cette classe de métaux, le problème n'est pas totalement éclairci mais il semble que les dislocations aient une large contribution à basse température. Nous verrons que la contribution d'autointerstitiels n'est également pas à écarter.

II.1.3.3. Métaux "très anormaux".

Les éléments de cette classe (Puε , Prβ) se caractérisent par les points suivants :

- très faible énergie d'activation,
- coefficients d'autodiffusion extrêmement élevés,
- volume d'activation pouvant être négatif (c'est-à-dire que le coefficient de diffusion augmente sous pression).

La phase cubique centrée dans ces métaux est la phase de haute température et se situe sous le point de fusion, le domaine d'existence en température est compris entre 0,9 T_f et T_f (T_f température de fusion).

CORNET J.A. [47] propose pour expliquer l'accélération de l'autodiffusion du Puε cubique centré sous pression hydrostatique un processus par interstitiels activés. Une promotion de deux électrons de la bande 5 f à la bande 6 d permet à certains atomes de réduire leur rayon de GOLDSCHMIDT de 1,6 à 1,4 Å. La théorie élastique des défauts ponctuels permet alors de calculer l'énergie nécessaire pour introduire un atome ainsi activé dans les sites octaédriques du réseau. En attribuant à l'interstitiel une compressibilité égale aux deux tiers de la compressibilité mesurée pour la phase ε on obtient pour l'énergie de formation du défaut 16 000 calories par mole et pour le volume de formation - 5,5 cm^3 par mole. L'énergie d'activation pour l'autodiffusion étant de 18 500 calories par mole et le volume d'activation pour l'autodiffusion de - 5 cm^3 par mole, il s'ensuit que la migration se fait probablement par un processus indirect, type CROWDION fortement corrélé (d'où la faible valeur du facteur de fréquence).

Nous verrons plus en détail ce mécanisme dans le cas du cérium δ.

II.2. Critères de normalité du point de vue de l'autodiffusion.

Les métaux normaux du point de vue de la diffusion sont ceux dont les coefficients d'autodiffusion satisfont la loi d'ARRHENIUS ainsi que la loi semi-empirique de VAN LIEMPT avec un facteur de fréquence D_o et une énergie d'activation Q indépendante de la température.

Les métaux "anormaux" vis-à-vis de la diffusion se caractérisent par des valeurs de coefficients d'autodiffusion plus élevées que celles des métaux normaux, des valeurs de l'énergie d'activation plus faibles que celles calculées par la loi de VAN LIEMPT. La courbure du graphe d'ARRHENIUS n'est pas significative d'un métal "anormal" puisque de nombreux métaux "normaux" (même de structure compacte) peuvent présenter cette anomalie à haute température en raison de l'intervention d'un mécanisme par bilacunes. Le rôle des bilacunes est de mieux en mieux mis en évidence au fur et à mesure que la détermination des coefficients de diffusion est plus précise [48] [49].

La figure 4 schématise les graphes d'ARRHENIUS pour les métaux "normaux" et "anormaux" du point de vue de l'autodiffusion.

CHAPITRE III

METHODES EXPERIMENTALES.

III.1. Préparation et recuit des couples de diffusion.

III.1.1. Matériaux utilisés.

Les métaux utilisés en autodiffusion ont été fournis par la Materials Research Corporation (cérium de pureté 99,9 %) sous forme de barreaux de 7 mm de diamètre) et par JONHSON MATTHEY (lanthane de pureté 99,85 % sous forme de barreaux de diamètre 9 mm).

Le titane de pureté MARZ et le praséodyme utilisés en diffusion chimique proviennent également de Materials Research Corporation. Le plutonium employé pour l'étude du système Pu-Ti est de pureté nucléaire courante. Les alliages Pu-Ti ont été élaborés au four à arc sous argon sous forme de barreaux de 6 mm de diamètre et de 20 mm de hauteur.

Les teneurs en impuretés sont données dans les tableaux II et III (les impuretés métalliques sont déterminées par spectrographie de masse à étincelles).

En autodiffusion, les métaux sont recuits de manière à éliminer le corroyage introduit lors de leur élaboration et à grossir le grain.

Pour le cérium, les prérecuits sont de 5 heures à 700 °C.

Pour la lanthane, ils sont de 10 h à 800 °C.

En ce qui concerne le titane, nous sommes partis d'un état normalisé qui consiste à recuire le métal pendant 10 h à 1 200 °C sous vide secondaire.

III.1.2. Couples d'autodiffusion.

Nous utilisons la méthode de la couche mince qui consiste à déposer un radiotraceur A^* à la surface d'un milieu semi-infini du métal A. Le dépôt de l'élément radioactif se fait par électrolyse d'une solution chlorhydrique sur une des faces polie et décapée au nital de l'échantillon. La densité de courant est faible de l'ordre de 0,2 mA/cm^2. L'épaisseur de la couche déposée, d'environ un millier d'angstroms est négligeable vis-à-vis de la longueur des zones de diffusion obtenues ($\sim$ 1 mm).

Nous avons utilisé du cérium 141 qui se désintègre avec une période de 32,5 jours pour donner du praséodyme 141 stable avec émission d'un rayonnement γ de 145 keV.

Le lanthane radioactif est le 140 La d'une période de 40,2 h qui émet deux rayonnements caractéristiques γ à 330 keV et 487 keV (Fig. 5).

Cette technique de dépôt a été utilisée en hétérodiffusion (par exemple du palladium dans le titane : 103 Pd émettant à 20 keV avec une période de 17 j.).

Après dépôt, l'échantillon est enveloppé dans une feuille de tantale et scellé en ampoule de silice sous vide primaire d'argon. La mise en chauffe se fait par introduction de cette ampoule

dans un four chaud dont la température est régulée à $\pm$ 1 °C et mesurée grâce à deux thermocouples Cr/CrAl étalonnés en contact direct avec l'ampoule. Une trempe à l'air termine le recuit. Après traitement, le diamètre de l'échantillon est réduit de 1 mm au tour SHAUBLIN de manière à éliminer la diffusion superficielle.

III.1.3. Couples d'hétérodiffusion et couples chimiques.

L'étude de l'hétérodiffusion du plutonium dans le titane β a été faite à partir de couples massifs (diffusion d'un alliage AB dans un métal A). Pour les couples chimiques (La-Pr et Pu-Ti), nous disposons dans le plan de soudure une grille de fils de tungstène de 15 μ de diamètre et une lame de tungstène qui sert de repère du plan de MATANO d'épaisseur similaire obtenue par dissolution électrolytique d'une feuille de 125 μ dans une solution de soude de 100 g/l.

Le collage des deux pastilles s'effectue dans une petite presse à vis [50] pendant 1 heure à 500 °C sous vide secondaire. Les recuits de diffusion se font dans un four type ADAMEL pour les températures inférieures à 1 200 °C.

Entre 1 200 °C et 1 800 °C, nous avons utilisé un four LPA type RUBIS 2 000 W à résistor de tungstène permettant de travailler sous un vide secondaire de 2.10^{-6} torr. Les thermocouples utilisés sont des thermocouples Pt/PtRh 20 pour des températures inférieures à 1 200 °C ($\Delta T \sim \pm 1$ °C) et des thermocouples WRe 5/WRe 26 pour des températures supérieures ($\Delta T \sim \pm 3$ °C).

Dans le cas de l'hétérodiffusion à dilution infinie du plutonium dans le titane β, les couples sont trempés à l'huile après traitement de diffusion pour éviter l'apparition de ségrégations au cours du changement de phase (voir annexe II).

III.2. Méthodes d'analyse.

III.2.1. Méthode par abrasion.

Après recuit de diffusion, l'analyse de la courbe concentration-pénétration peut se faire par deux techniques : l'usinage et l'abrasion. Nous avons toujours utilisé la méthode par abrasion dans les couples semi-infinis. Les couches successives sont enlevées parallèlement à la surface de dépôt à l'aide d'une machine à surfacer [51]. L'échantillon est collé à l'étain sur un porte échantillon. Deux vis micrométriques permettent de régler optiquement le parallélisme entre la surface de dépôt et la surface d'abrasion sur laquelle est collé un papier abrasif autocollant. Ainsi, il est possible de récupérer les poussières abrasées en enroulant le papier autocollant sur lui-même et en le plaçant dans un petit container en plastique. L'épaisseur de la couche enlevée se calcule par pesée connaissant le diamètre (section circulaire constante de l'échantillon) et la densité (déterminée par poussée d'ARCHIMEDE dans le monobromobenzène).

III.2.2. Couples massifs.

Dans le cas d'un couple massif, l'échantillon est découpé perpendiculairement à l'interface de collage à la scie d'horloger ou dans les cas les plus délicats par électroérosion (pour éviter toute déformation du couple). Un des demi-couples ainsi obtenus est poli mécaniquement jusqu'au diamant 1/4 μ de manière à pouvoir le décontaminer dans le cas d'un échantillon actif (à base de plutonium).

III.2.3. Méthode de comptage.

III.2.3.1. Comptage γ .

Pour les différents radiotraceurs, nous avons utilisé un analyseur 400 canaux SA40B. Nous disposons de cristaux analyseurs NaI (activé au thallium) de différentes dimensions suivant l'énergie de la raie considérée, chacun de ces cristaux est protégé par un château de plomb. Nous traçons généralement le spectre de l'élément radioactif de manière à vérifier la pureté de celui-ci (Fig. 5). L'échantillon à analyser est placé dans des conditions géométriques de comptage bien définies pour obtenir une bonne reproductibilité des mesures. Les temps de comptage sont choisis de telle manière que l'activité totale mesurée soit supérieure à 100 000 coups.

III.2.3.2. Comptage α .

Nous avons utilisé le comptage α dans le cas de l'hétérodiffusion à dilution infinie du plutonium dans le titane β en parallèle avec la microanalyse X. Deux types d'alliages ont été utilisés : Ti/0,5 at % Pu et Ti/0,05 at % Pu. Une autoradiographie α est faite sur une section perpendiculaire au plan de soudure (préalablement décontaminée). Cette technique consiste à révéler les dommages créés par les particules α émises par les atomes de plutonium sur un support de nitrate de cellulose à l'aide d'une solution de soude de 150 g/l à 70 °C.

Les défauts ainsi révélés sont des trous qui apparaissent en microscopie optique. A ce stade, il est possible de compter la densité de traces en fonction de la distance X à l'interface. Nous avons choisi une méthode plus rapide mais aussi précise qui

consiste à mesurer la densité optique en continu perpendiculairement au plan de collage à l'aide d'un microdensitomètre VASSY.

Les résultats obtenus par autoradiographie α et par microanalyse X coïncident bien (Fig. 6).

III.2.3.3. Comptage X.

En hétérodiffusion ou en diffusion chimique, il est possible de suivre la diffusion d'un élément par microanalyse X [52]. Nous avons utilisé un microanalyseur à sonde électronique CASTAING (modèle CAMECA). Nous avons mis au point un programme de calcul de corrections simple pour un système binaire (voir annexe III) qui nous a permis de dépouiller correctement les courbes concentration-pénétration en diffusion chimique.

III.3. Dispositif expérimental sous pression.

III.3.1. Choix de la chambre de compression.

La mesure du volume d'activation dans le cérium δ nous a amené à travailler sous pression. Pour une telle étude, les conditions de manipulation sont les suivantes : temps de recuits courts, température de traitement toujours inférieure à 800 °C et pression inférieure à 20 kbar.

Nous avons donc utilisé la presse uniaxiale employée par CORNET J.A. [31] pour le plutonium ε. La mise sous pression s'effectue par l'intermédiaire d'un groupe hydraulique puis d'un groupe pneumatique qui assure une régulation de la force disponible à 0,5 tonne près. Des fuites réglables permettent d'ajuster la pression à la valeur désirée et de redescendre à

pression normale lentement de manière à éviter toute rupture de pièces par relâchement brusque des contraintes. Pour le domaine de pression envisagé, nous avons choisi une chambre de compression de type piston-cylindre à un étage (Fig. 7). Cette chambre de compression en carbure de tungstène contient le microfour. Le chauffage se fait à l'aide d'un résistor en graphite alimenté sous faible tension (< 5 V). L'inertie thermique d'une telle chambre est très faible, et donc bien adaptée aux temps de recuit courts ; la tension d'alimentation est stabilisée à mieux de 0,3 % près et la température est asservie par modulation de la puissance d'entrée.

Le milieu transmetteur de pression doit assurer une bonne hydrostaticité, il doit de plus être un bon isolant électrique et thermique. Comme CORNET J.A., nous avons utilisé la pyrophyllite.

III.3.2. Mesure de la température.

L'indication fournie par un thermocouple à une température donnée est fonction de la pression dans laquelle il est placé. De nombreuses études ont été faites ces dernières années pour déterminer les corrections de température à apporter suivant la nature du thermocouple, la pression et la température [53] [54]. Récemment LAZARUS, JEFFERY et WEISS [55] ont montré que jusqu'à une pression de 7 kbar, il n'y a pas de correction de température jusqu'à 720 °C pour les thermocouples chromel-alumel (mais ils se dégradent rapidement en fonction du temps à partir de 800 °C), en revanche la correction de température pour les thermocouples Pt/PtRh 10 est de 0,6 °C/kbar de 600 °C à 1 000 °C. De plus, ces corrections sont différentes suivant qu'elles sont mesurées à pression croissante ou décroissante.

En conséquence, nous avons choisi les thermocouples Cr/CrAl qui sont bien adaptés à notre étude et nous affranchissent de toute correction. La température est mesurée à cœur par deux thermocouples placés dans une gaine d'alumine, il faut noter que le passage de ceux-ci se fait au travers du piston inférieur (et non dans un joint de pyrophyllite comme c'est le cas d'une chambre type BRIDGMAN [56]). Ce dernier point est important car il évite tout cisaillement des fils lors de la mise en pression. La régulation de température se fait à $\pm$ 0,5 °C près.

III.3.3. Précautions expérimentales (cas du cérium).

La presse uniaxiale utilisée est en boîte à gants sous balayage d'argon purifié et sec. Il est cependant nécessaire de protéger le couple de diffusion de cérium par un container en tantale d'épaisseur $4/10^{ième}$ de mm (Fig. 8) sinon le métal se contamine par un élément métalloïdique (oxygène ou azote). Après recuit sous pression, nous avons contrôlé qu'il n'y avait pas de déformation de l'échantillon donc pas de gradient de pression au voisinage de l'échantillon ; ce dernier est décontaminé puis manipulé à l'air libre.

Au cours d'un recuit de diffusion, la montée en température se fait avec un prérecuit de restauration en phase γ pendant 10 minutes environ vers 700 °C de manière à éliminer les défauts créés lors de la mise sous pression qui se fait à température ambiante (Fig. 9). Aucune erreur n'est introduite car la diffusion en phase cubique centrée est beaucoup plus rapide que celle en phase cubique à faces centrées.

III.4. Solutions de l'équation de FICK.

Nous établissons rapidement les solutions de la seconde équation de FICK dans des conditions correspondant à nos cas expérimentaux [5] .

La seconde équation de FICK s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}\,(D\ \overrightarrow{\text{grad}}\ C) \qquad (24)$$

avec D coefficient de diffusion de la particule considérée,
C concentration atomique de cette particule.

Elle devient, si la diffusion n'a lieu que dans une direction x :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\ \frac{\partial C}{\partial x}\right) \qquad (25)$$

III.4.1. D est indépendant de la concentration.

III.4.1.1. Diffusion à partir d'une couche plane infiniment mince.

En autodiffusion ou en hétérodiffusion à dilution infinie, nous pouvons supposer que le coefficient de diffusion D est constant et l'équation (25) s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad (26)$$

avec les conditions aux limites suivantes $\begin{cases} t = 0 & x = 0 \quad \delta(M) \\ t > 0 & \int_{-\infty}^{+\infty} C\,dx = M \end{cases}$

où M est la quantité de matière diffusante par unité de surface au temps t = 0 dans le plan x = 0.

La solution cherchée s'écrit :

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 Dt}\right) \qquad (27)$$

où C (x, t) est la concentration du traceur à l'abscisse x et au temps t.

La concentration C (x, t) est directement proportionnelle à l'activité A (x, t) du traceur ou de l'élément dosé :

$$A(x, t) = \frac{K M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 Dt}\right) \qquad (28)$$

avec K constante géométrique fonction du mode de comptage.

Pour l'obtention de la courbe concentration-pénétration à partir d'un radiotraceur, deux méthodes sont possibles : comptage de l'activité de la couche enlevée (méthode des copeaux) et comptage de l'activité résiduelle de l'échantillon (méthode de GRUZIN [57]).

- Méthode des copeaux.

L'activité du traceur A (x, t) à l'abscisse x et au temps t suit la loi (28). Le coefficient de diffusion D est déduit de la valeur de la pente h de la droite obtenue en portant le logarithme de l'activité en fonction du carré de la pénétration $\text{Log } A = f(x^2)$ avec $h = -\frac{1}{4 Dt}$.

- Méthode de GRUZIN.

L'activité A (x, t) suit la loi :

$$\mu A (x, t) - \frac{\partial A (x, t)}{\partial x} = K' C (x, t) \qquad (29)$$

où x est la distance mesurée par rapport à la surface de dépôt,
A (x) est l'activité de la surface de l'échantillon mesurée après avoir abrasé l'épaisseur x parallèlement à la surface du dépôt,
μ est le coefficient d'absorption de la matrice du rayonnement analysé (par exemple $\mu = 8,12\ cm^{-1}$ dans le cérium pour la raie de 145 keV du Ce 141),
K' est la constante fonction des conditions géométriques de comptage.

III.4.1.2. Diffusion à partir d'un couple soudé.

La solution de l'équation de FICK (26) avec les conditions aux limites suivantes est : $t = 0$ $\begin{cases} C = C_o & x < 0 \\ C = 0 & x > 0 \end{cases}$

$$C = \frac{C_o}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \qquad (30)$$

où la fonction erf u, fonction erreur, est donnée par l'expression suivante :

$$\operatorname{erf} u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_o^u e^{-v^2} \, dv$$

Cette solution peut s'appliquer dans le cas de l'autodiffusion mais également en hétérodiffusion à dilution infinie (cas des couples Pu-Ti faiblement alliés).

III.4.2. D dépend de la concentration.

En diffusion chimique, à partir de la courbe concentration-pénétration déterminée expérimentalement, nous pouvons déduire le coefficient de diffusion par la méthode de MATANO [58]. L'équation de FICK se résout en utilisant la transformée de BOLTZMANN $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$:

$$D(C) = -\frac{1}{2t} \frac{\int_o^C x \, dC}{\left(\frac{dC}{dX}\right)_C} \qquad (31)$$

Dans tous les cas de diffusion chimique, nous avons utilisé un programme de calcul MATANO mis au point par CORNET J.F. [59].

CHAPITRE IV

RESULTATS D'AUTODIFFUSION.

IV.1. Choix des métaux.

IV.1.1. Analogies entre le plutonium et le cérium.

Le modèle proposé pour le plutonium ε s'appuie sur des analogies avec le cérium où une promotion d'électrons 4 f $\longrightarrow$ 5d a été mise en évidence par l'étude du diagramme de phases [60] et par de récentes mesures sous pression du paramètre cristallin et de la susceptibilité magnétique [61] [62]. Dans ces deux métaux la pente du liquidus est négative (fig. 10 et fig. 11), cette contraction à la fusion est due également à une réduction du rayon atomique par une promotion d'électrons de l'état f à l'état d.

D'autre part, les chaleurs latentes de transformation sont anormalement faibles ($\Delta H_{\gamma \longrightarrow \delta}$ = 700 cal/mole, $\Delta H_{\delta \longrightarrow L}$ = 1 240 cal/mole dans le cérium [63], $\Delta H_{\varepsilon \longrightarrow L}$ = 700 cal/mole dans le plutonium [64]). La chaleur spécifique électronique du cérium liquide est plus élevée que pour la phase δ [65] comme dans le plutonium :

C_p = 9,35 cal/mole °K en phase liquide,

C_p = 9,05 cal/mole °K en phase δ.

Enfin, la viscosité η est normale au point de fusion (η = 2,80 centipoises) [66] alors que la tension superficielle γ est très faible (γ = 700 dynes/cm), ces caractéristiques sont toutes les deux anormales dans le plutonium.

IV.1.2. Situation expérimentale dans le cérium.

Le diagramme pression-température du cérium présente 5 phases solides : deux phases cubiques à faces centrées α et γ, une phase hexagonale double β, une phase δ cubique centrée à haute température et une phase α' de haute pression supraconductrice à basse température.

Les phases α et γ sont toutes deux cubiques à faces centrées avec un changement de paramètre cristallin important de l'ordre de 6 % à pression ordinaire (a = 4,85 Å pour le Ce α, a = 5,16 Å pour le Ce γ), ce qui entraîne un changement de volume de 3,20 cm^3/mole (17 % du volume total). En fonction du numéro atomique, les rayons de GOLDSCHMIDT des terres rares normales se placent sur une même droite, celui du cérium γ est sensiblement sur cette droite tandis que celui du cérium α est nettement en-dessous. A partir de ces mesures de rayon atomique, de mesures magnétiques et de paramètre, on peut estimer le nombre d'électrons de conduction. La valence définie comme le nombre d'électrons de conduction a été évaluée à 3,11 pour le Ce γ et 3,7 pour le Ce α [67] [68]. Pour être plus précis, la valence du cérium α serait de 3,7 à pression ordinaire et de 4 pour le cérium α' sous 50 kbars [69] [70] [61].

Ces résultats sont certainement critiquables mais il n'en demeure pas moins le fait qualitatif que le nombre d'électrons de conduction est très différent dans chacune de ces deux phases.

Il est bien établi qu'il existe un point critique C ($T_c = 550\ °K\ ^{+\ 70\ °K}_{-\ 0\ °K}$, $P_c = 17\ ^{+\ 3}_{-\ 0}$ kbars) [71] [72] [60]. Le cérium α présente un paramagnétisme constant [62]. Au contraire, la phase γ est désordonnée magnétiquement et possède un moment magnétique donnant une susceptibilité de CURIE-WEISS à pression normale : le moment magnétique par atome est de 2,5 magnétons de BOHR [73] [74], ce qui est presque la valence théorique de l'ion trivalent Ce^{+++}.

La phase δ cubique centrée existe à haute température, juste en-dessous du domaine d'existence de la phase liquide. Cette phase est paramagnétique et le moment magnétique ne subit pas de variation notable quand on passe de la phase γ à la phase δ sous pression normale. Le nombre d'électrons de conduction de la phase δ est sensiblement le même que celui de la phase γ, ce fait est confirmé par la très faible variation de volume (- 0,037 cm^3/mole) à la transformation $\gamma \longleftrightarrow \delta$.

La pente du liquidus $\delta \longrightarrow$ liquide est négative, ce qui correspond à une diminution de volume atomique (- 0,228 cm^3/mole) quand on passe du solide au liquide. JAYARAMAN interprète cette contraction par un passage partiel d'électrons 4 f dans la bande de conduction [60]. C'est par analogie avec ce raisonnement que CORNET J.A. expliquait la pente négative du liquidus du plutonium ε également cubique centré [32]. On devrait alors s'attendre à la fusion à une diminution du moment magnétique. Or des mesures de moment magnétique dans la phase liquide du cérium conduisent à une valeur identique à celle des phases γ et δ [63]. Cet argument, cependant, n'est pas suffisant pour écarter toute promotion d'électrons de valence (4 f $\longrightarrow$ 5 d) aux changements de phase $\gamma \longrightarrow \delta$ et $\delta \longrightarrow$ liquide, surtout si elle est faible. En effet, une faible variation du nombre total d'électrons de valence peut ne pas changer le moment magnétique total d'une manière notable s'il y a un déplacement des états 4 f.

D'autre part, toute transformation à température croissante s'accompagnant d'une contraction de volume ne peut s'expliquer actuellement que par une transition électronique permettant de réduire le rayon atomique.

IV.1.3. Choix du lanthane.

Premier élément de la série des Terres Rares, le lanthane, se caractérise à l'état libre par un état f vide. Il semble, a priori, difficile d'appliquer un mécanisme de diffusion par interstitiels activés puisque qu'une promotion d'électrons 4 f $\longrightarrow$ 5d ne peut se produire. Il est donc très intéressant de suivre son comportement du point de vue de l'autodiffusion, par rapport aux deux autres terres rares déjà étudiées (Ce et Pr).

IV.2. Autodiffusion dans le cérium.

IV.2.1. Autodiffusion sous pression normale.

IV.2.1.1. Résultats obtenus.

Les deux méthodes utilisées pour la détermination des courbes concentration-pénétration coïncident bien (méthode des copeaux et méthode de GRUZIN généralisée) (fig. 12).

Les coefficients d'autodiffusion mesurés dans la phase δ sont rassemblés dans le tableau IV et permettent de tracer le graphe d'ARRHENIUS correspondant (fig. 13).

IV.2.1.2. Comparaison des résultats.

Cette étude d'autodiffusion a été faite simultanément par M.P. DARIEL [75] dans le Centre de Recherches Nucléaires Israëlien et dans notre laboratoire. Les résultats sont en bon accord comme le confirme le tableau V (fig. 14).

IV.2.2. Autodiffusion sous pression.

Les coefficients de diffusion sous pression sont donnés dans le tableau VI. Nous avons utilisé uniquement la méthode des copeaux (fig. 15). Deux droites isothermes Log D = f (P) ont été tracées (fig. 16) et nous pouvons en déduire une valeur moyenne du premier terme ΔV_p du volume d'activation de l'équation (12)

$$\Delta V_p = - RT \left(\frac{\partial \text{Log } D}{\partial P} \right)_T$$

$$\Delta V_p \simeq - 1{,}82 \text{ cm}^3/\text{mole}.$$

Le deuxième terme correctif ΔV_c est donné par l'expression :

$$\Delta V_c = - RT \chi_T (2/3 - \gamma)$$

Les constantes élastiques dans les terres rares ne sont connues qu'à température ambiante, elles n'ont pas été déterminées à haute température en particulier en phase cubique centrée (sauf pour le lanthane, voir annexe VIII).

Si nous envisageons une variation du module élastique E dans le cérium similaire à celle observée dans le lanthane, nous pouvons prendre comme valeur en phase δ

$$\text{Ce}\ \delta \geq 5 \times 10^{-12}\ \text{cm}^2.\text{dyne}^{-1}$$

La loi de LINDEMAN permet de calculer la constante de GRUNEISEN γ :

$$\gamma = \frac{1}{3} + \frac{1}{2\chi_T} \quad \frac{\partial \text{Log } T_f}{\partial P}$$

soit $\quad -0,10 < \gamma < 0,33$

Cette valeur est très faible mais est en bonne concordance avec le fait que la phase δ est très compressible (comme nous l'a montré l'analyse dilatométrique faite dans cette phase).

$$-0,14\ \text{cm}^3/\text{mole} \geq \Delta V_c \geq -0,30\ \text{cm}^3/\text{mole}$$

$$\Delta V = \Delta V_p + \Delta V_c \simeq -2,1\ \text{cm}^3/\text{mole}$$

et $\quad \Delta V/V_m = -0,10 \quad$ avec V_m volume molaire.

Le volume d'activation est donc négatif, et au moins égal à 10 % du volume molaire en valeur absolue. Le coefficient de diffusion augmente sous pression comme nous le pensions.

Les corrélations de ZENER et de NACHTRIEB sont qualitativement suivies :

ZENER $\quad \Delta V = 2 \,.\, \Delta G \,.\, \chi_T \,(\gamma - 1/3) = \Delta G \,.\, \dfrac{\partial \text{Log } T_f}{\partial P}$

$$\Delta V \simeq -3,3\ \text{cm}^3/\text{mole}$$

NACHTRIEB $\quad \Delta V = \Delta H \left(\dfrac{\partial \text{Log } T_f}{\partial P} \right)$

$$\Delta V \simeq -4,3\ \text{cm}^3/\text{mole}$$

Ces valeurs calculées sont nettement supérieures en valeur absolue à nos résultats mais elles sont bien négatives.

D'autre part, si nous portons le logarithme du coefficient de diffusion sous pression en fonction de la variable réduite $T_f(P)/T$, nous obtenons une droite (fig. 17) dont la pente permet de déterminer l'équation suivante :

$$\Delta H(P) = 18,4\ T_f(P)$$

L'enthalpie d'activation $\Delta H(P)$ est proportionnelle à la température de fusion à la pression P. Ce résultat a été vérifié par RICE et NACHTRIEB [76]. Il est intéressant de noter que l'on retrouve la valeur expérimentale $\Delta H(0)$ à pression normale ($\Delta H(0)_{calc.} \simeq 20\,000$ cal/mole et $\Delta H(0)_{exp.} \simeq 20\,900$ cal/mole). Comme dans le cas du plutonium, la loi de VAN LIEMPT est qualitativement vérifiée : $\Delta H = A\ T_f(P)$ où A est fonction de la nature du métal étudié (fig. 18). La corrélation fusion-diffusion semble donc exister bien qu'aucune explication physique ne puisse à l'heure actuelle être proposée.

IV.2.3. Interprétation des résultats.

Les caractéristiques d'autodiffusion trouvées dans le cérium δ se rapprochent de celles mesurées dans le plutonium ε comme on s'y attendait.

La diffusivité du cérium δ près du point de fusion de 5×10^{-7} cm^2/s est anormalement élevée comparée à celle observée pour les métaux cubiques centrés normaux (2×10^{-8} cm^2/s). L'énergie d'activation (20 500 cal/mole) est très faible vis-à-vis de celle calculée par la loi de VAN LIEMPT ($Q = 34\ T_f$ = 36 400 cal/mole). De même, le facteur de fréquence est bas (8.10^{-3} cm^2/s). Enfin, le coefficient d'autodiffusion augmente sous pression.

Nous allons étudier les différents effets parasites susceptibles de provoquer de telles anomalies avant de proposer les différentes hypothèses de mécanismes de diffusion.

IV.2.3.1. Possibilité d'un effet parasite.

- Diffusion superficielle et diffusion intergranulaire :

La diffusion superficielle même si elle existe est éliminée par réduction du diamètre de l'échantillon au tour d'une quantité supérieure à celle correspondant à la longueur de la zone de diffusion. Par autoradiographie γ, nous n'avons observé aucune influence de cet effet de surface. Enfin les derniers points des courbes $\text{Log } A = f(X^2)$ sont significatifs d'une diffusion en volume. Ces deux derniers faits permettent également d'éliminer l'influence des joints de grains. Le diamètre des grains s'il est connu en phase cfc γ (de l'ordre du millimètre) ne peut être déterminé en phase δ c.c.

Le contrôle autoradiographique ne permet pas d'éliminer l'influence possible de la diffusion intergranulaire si le diamètre des grains dans la phase cubique centrée est très faible. Nous devons cependant noter que nos expériences sont faites près du point de fusion et que la courbe $\log A = f(X)$ n'est pas linéaire. De plus dans le cas de l'uranium γ, cubique centré la diffusion en volume s'accélère sous pression jusqu'à 4 kbars [77] alors que c'est le phénomène inverse qui est observé dans le joint de grain d'un bicristal d'argent par MARTIN [78] en utilisant les mêmes techniques expérimentales.

- Diffusion le long des dislocations :

La diffusion par court-circuit le long des dislocations peut accélérer la diffusion [45] mais seulement au début du recuit de diffusion car les températures de traitement sont élevées ($T > 0,9\ T_f$). Ces dislocations peuvent provenir de la transformation de phases c.f.c. $\longrightarrow$ c.c. A cet effet, trois échantillons de cérium ont été recuits juste au-dessus de la transformation $\gamma \longrightarrow \delta$ pendant des temps respectifs de 1 200 s, 3 100 s et 10 800 s, les coefficients de diffusion décroissent quand le temps de recuit augmente. La valeur du coefficient de diffusion mesuré sur l'échantillon recuit le temps le plus court (20 mn) est de 15 % supérieure à celle correspondant à l'échantillon recuit pendant 3 heures. Cette différence est certes significative mais reste trop faible pour interpréter les fortes valeurs du coefficient de diffusion à l'aide d'une densité anormale de dislocations introduites par le changement de phase.

Sous pression, il y a contraction de volume au changement de phases $\gamma \longrightarrow \delta$, c'est-à-dire que la transformation se fait en l'absence de contraintes extérieures. Les temps de recuit sont identiques pour nos expériences sous pression, il en résulte que si les dislocations peuvent augmenter la valeur apparente du coefficient de diffusion, cet effet est identique dans tout le domaine de pression et conduit, s'il existe, à une erreur systématique sur les mesures (au maximum égale à 15 %).

- Influence des impuretés :

Examinons l'accélération de la diffusion par les lacunes extrinsèques d'après le modèle de KIDSON [79] dans lequel un certain type d'impuretés en insertion peut s'associer aux lacunes et augmenter ainsi la concentration totale C de ces dernières :

$$C = (1 - Z\,C_i) \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right) + Z\,C_i \exp\left(-\frac{\Delta G_f \mp \delta E}{RT}\right) \qquad (32)$$

où ΔG_f est l'enthalpie libre

δE l'énergie de liaison impureté-lacune

C_i la concentration en impuretés

et Z le nombre de sites substitutionnels entourant une impureté interstitielle libre.

En première approximation, nous obtenons en séparant le rôle des lacunes libres de celui des lacunes extrinsèques associées un coefficient de diffusion égal à :

$$D' = D\left(1 + Z\,C_i \exp\frac{\delta E}{RT}\right) \qquad (33)$$

Nous admettons que la mobilité des lacunes libres est la même que celle des lacunes liées et nous négligeons ZC_i devant 1.

Nous rejetons d'emblée le rôle de l'oxygène [80] en raison de sa très faible limite de solubilité dans les terres rares. Nous admettons que les impuretés sont celles du matériau de départ (450 ppm pour le cérium en ne tenant pas compte de la présence des lanthanides, cette hypothèse est raisonnable sachant que les temps de recuit sont courts et que sous pression l'échantillon est placé dans un container de tantale. Il faut alors une augmentation de l'interaction lacune-impureté δE (P) sous pression pour pouvoir expliquer l'augmentation du coefficient de diffusion sous pression.

En prenant $C_i = 450 \times 10^{-6}$, δE (0) = 7 000 cal/mole, l'énergie de liaison impureté-lacune δE (P) devrait prendre la valeur 11 500 cal/mole sous 10 kbars pour interpréter nos résultats sous pression. Il est évident qu'une telle variation de δE (P) est déraisonnable quand on sait que l'énergie d'activation liée à l'autodiffusion varie très peu sous pression.

IV.2.3.2. Différents mécanismes proposés.

Plusieurs mécanismes peuvent être retenus pour l'autodiffusion dans le cérium. En théorie élastique, on peut calculer le volume de formation du défaut ΔV_{fd} [81] :

$$\Delta V_{fd} = \Delta v \cdot \frac{\beta}{\beta_d} \pm V \qquad (34)$$

Δv est la différence entre le volume du défaut ($\frac{4}{3} \pi R_d^3$) et le volume du site accueillant ce défaut ($\frac{4}{3} \pi R^3$),

R_d rayon de GOLDSCHMIDT du défaut,

R rayon de GOLDSCHMIDT du site occupé par le défaut

V est le volume atomique $\frac{a^3}{2}$ (a : paramètre de la maille cubique centrée)

β est le facteur d'ESHELBY

$$\beta = 1 + \frac{4}{3} \mu \chi_T = 3 \quad \frac{1 - \sigma}{1 + \sigma}$$

μ module de cisaillement

χ_T compressibilité isotherme

σ coefficient de POISSON.

L'indice d indique que la grandeur se rapport au défaut.

- Mécanisme de diffusion par lacunes :

La formule (34) devient

$$\Delta V_{fl} = \beta \ \Delta v + V$$

car la lacune est incompressible à l'équilibre ($\beta_1 = 1$).

Si l'on prend $\sigma = 0,3$ dans le cérium δ , on a $\beta = 1,7$

et $\Delta V_{fl} = 1,7\ \Delta v + V$

d'où $\Delta v \simeq -0,64\ V$ avec $\Delta V_{fl} > -0,1\ V$

Le volume de formation d'une lacune doit être inférieur au volume d'activation si celui-ci est négatif, en effet $\Delta V = \Delta V_{fl} + \Delta V_{ml}$ car le volume de migration ΔV_{ml} d'une lacune ne peut être négatif sauf dans un modèle de sphères dures.

Un tel mécanisme lacunaire demande une très forte relaxation des atomes autour de la lacune ($\frac{\Delta R}{R} \sim 60\ \%$). On sait que cette relaxation est élevée dans les métaux cubiques centrés comme nous verrons dans un prochain chapitre. Le volume de migration serait très faible dans ces conditions. Nous ne pouvons donc pas réfuter ce processus de diffusion (comme dans le cas du plutonium ε).

Nous ne retiendrons pas le mécanisme par bilacunes bien que nous soyons près du point de fusion puisqu'il demande une énergie d'activation plus élevée que celle correspondant au mécanisme monolacunaire.

- Mécanisme par interstitiels activés.

Comme nous l'avons vu, en raison des analogies existant entre le plutonium et le cérium (pente du liquidus négative et promotion d'électrons), il est logique d'appliquer le mécanisme de diffusion par interstitiels activés préconisé pour le plutonium ε au cérium δ . Nous pensons que les défauts mis en jeu dans l'autodiffusion du Ce δ sont des interstitiels dont le rayon de GOLDSCHMIDT est réduit par une promotion d'électrons de valence (4 f $\longrightarrow$ 5 d).

Cette transition électronique n'est pas mise en évidence lors des changements de phase $\gamma \longrightarrow \delta$ et $\delta \longrightarrow$ liquide qui se produisent avec une contraction. Cependant pour interpréter nos résultats, elle n'a pas besoin d'être importante. Elle peut être évaluée sachant que le changement de phase $\gamma \longrightarrow \alpha$ s'accompagne d'une variation de volume de - 3,20 cm^3/mole et d'une promotion d'électrons de valence Δn d'environ 0,7 électron par atome (voir annexe IV).

$$\frac{\Delta n_{\gamma \longrightarrow \delta}}{\Delta n_{\alpha \longrightarrow \gamma}} = \frac{0,037}{3,20}$$

d'où $\Delta n_{\gamma \longrightarrow \delta} \simeq 0,01$ e

De même, on obtient :

$$\Delta n_{\delta \longrightarrow \text{Liq.}} \simeq 0,07 \text{ e}$$

On peut donc admettre que l'activation thermique ou la pression provoque la formation d'atomes activés par une promotion d'un électron dans le domaine d'existence de la phase δ dans une proportion de l'ordre du pour cent. Cette quantité d'interstitiels est suffisante pour expliquer nos résultats d'autodiffusion.

Dans ce cas, la formule (34) s'écrit :

$$\Delta V_{fi} = \Delta v \cdot \frac{\beta}{\beta_i} - V$$

En l'absence de données physiques, on admet que $\beta = \beta_i$, en fait l'interstitiel est certainement moins compressible que la matrice et nos calculs ont tendance à rendre ΔV_{fi} plus négatif qu'il ne l'est. En prenant comme rayon moyen du site interstitiel un rayon compris entre 0,8 Å et 1,07 Å (pour tenir compte du caractère non symétrique du site octaédrique), on obtient :

$$-0,54 < \frac{\Delta V_{fi}}{V} < -0,46$$

Ces valeurs sont calculées par excès en valeur absolue, elles sont bien négatives. En les comparant au volume d'activation expérimental $\frac{\Delta V}{V} < -0,1$, nous obtenons un volume de migration nettement positif $\Delta V_{mi} > 0$.

Il ne faut cependant pas attacher trop d'importance aux calculs relatifs à la théorie élastique qui sont entachés d'une grande incertitude d'autant plus qu'il est un peu hasardeux d'appliquer cette théorie élastique pour la formation de défauts tels que des interstitiels où les déformations doivent être importantes.

Nous pouvons néanmoins conclure que les résultats d'autodiffusion dans le cérium δ peuvent s'expliquer par un mécanisme par "interstitiels activés". Nous ne pouvons pas éliminer le mécanisme par lacune relaxée et nous pouvons même penser à une contribution superposée de ces deux mécanismes.

IV.3. Autodiffusion dans le lanthane.

IV.3.1. Résultats.

L'autodiffusion dans le lanthane γ a été étudiée dans le domaine de température de 870 °C à 910 °C par la méthode des copeaux (Tableau VII et fig. 19). Les coefficient d'autodiffusion décroissent exponentiellement en fonction de l'inverse de la température entre 870 °C et 905 °C, il y a augmentation très nette du coefficient d'autodiffusion à l'approche du point de fusion du métal pur (T_f = 920 °C). L'explication la plus plausible est que certaines impuretés pourraient abaisser localement le point de fusion et ainsi accélérer la diffusion.

Nous avons déterminé dans la région linéaire du graphe d'ARRHENIUS les valeurs suivantes :

La γ ($Q = 29\,900 \begin{smallmatrix} + 5\,100 \\ - 2\,900 \end{smallmatrix}$ cal/mole

($D_o = 0,11 \begin{smallmatrix} + 0,70 \\ - 0,10 \end{smallmatrix}$ cm^2/s

Cette étude est à rapprocher de celle faite par DARIEL [34] dans le lanthane β cfc où il avait trouvé :

La β ($Q = 45\,100 \pm 1\,200$ cal/mole

($D_o = 1,5 \begin{smallmatrix} + 1,2 \\ - 0,7 \end{smallmatrix}$ cm^2/s

Nous constatons que le coefficient de diffusion augmente notablement à la transformation $\beta \longrightarrow \gamma$ (d'un facteur 65) comme dans le cérium.

IV.3.2. Interprétation.

Les caractéristiques d'autodiffusion trouvées dans le lanthane γ sont anormales :

- une faible valeur de l'énergie d'activation (Q = 29 900 cal/mole),
- une valeur élevée du coefficient d'autodiffusion près du point de fusion ($D \sim 4 \times 10^{-7}$ cm^2/s),
- un facteur de fréquence, en revanche, normal ($D_o \sim 0,11$ cm^2/s).

Les effets parasites peuvent être éliminés de la même manière que dans le cas du cérium (chapitre IV.2.3.1) à l'exception de l'influence des impuretés puisque le lanthane en contient plus que le cérium. En admettant 1 200 ppm d'impuretés avec une énergie de liaison lacune-impureté δE de 7 000 cal/mole, l'expression (33) conduit à une augmentation de 6 % du coefficient

d'autodiffusion à 900 °C sous pression normale, c'est-à-dire que l'effet d'impuretés est faible et ne rend absolument pas compte des anomalies de diffusion.

Deux hypothèses restent possibles pour expliquer cette forte valeur du coefficient de diffusion.

IV.3.2.1. Mécanisme par lacunes.

Un mécanisme par lacunes relaxées est plausible. L'énergie de migration dans une matrice cubique centrée est faible comme nous verrons plus loin. L'énergie d'activation doit donc être plus faible que dans le cas d'une structure compacte.

C'est ce mécanisme auquel nous nous attendions en raison de l'absence d'électrons f bien admis dans le cas de l'atome libre. Les anomalies de diffusion observées nous incitent à penser que ce processus de migration n'est peut-être pas le seul mis en jeu et nous sommes alors conduits à examiner la possibilité de diffusion par interstitiels type Crowdion en nous basant sur certaines études récentes concernant la structure électronique dans le lanthane.

IV.3.2.2. Mécanisme par interstitiel indirect.

Nous avons déjà remarqué que le lanthane n'a pas d'électrons f, sa structure électronique est $6\ s^2\ 5\ d^1$ et aucune transition électronique ne paraît possible. Cependant, ces dernières années, de nombreux auteurs supposent qu'il pourrait y avoir modification de la structure électronique à basse température et sous pression ($6\ s^2\ 5\ d^{1-\varepsilon}\ 4\ f^{\varepsilon}$). En particulier, des expériences sur la supraconductivité permettent à TAKATA et OSHIDA [82]

de conclure qu'une transition électronique pourrait avoir lieu sous pression si l'on admet que la bande 4 f est partiellement remplie sous pression normale (cette bande 4 f étant très proche du niveau de FERMI). Cette conclusion est supportée par un changement, avec la pression, de la température de transition T_c (disparition de la supraconductivité) et du paramètre d'interaction J entre les spins de conduction et ceux localisés dans l'alliage La-Ce (1 % Ce).

D'autre part, COQBLIN pense également que la valence du lanthane doit être indérieure à 3 ($v \sim 2,75$ à $2,80$) en se basant sur des expériences de supraconductivité dans le métal pur [83] (voir annexe VI).

A l'aide de ces différentes données, on peut donc admettre qu'à pression normale et température ambiante, la valence du lanthane est environ 2,8. Elle peut croître jusqu'à 3 si l'on augmente la pression ou la température. Ainsi, une légère promotion électronique semble possible dans le lanthane. Mais contrairement au cas du cérium où un atome pouvait voir son rayon atomique diminuer de façon importante par augmentation de valence de 3 à 4, un atome de lanthane de valence 3 verra certes son rayon décroître mais très faiblement puisque la matrice comporte une majorité d'atomes de rayon correspondant à la valence 2,8 très proche de 3. Il semble donc difficile , même en tenant compte de cette légère modification électronique d'envisager un mécanisme par "interstitiels activés" dans le lanthane. Cette faible promotion électronique peut, en revanche, permettre plus facilement la formation d'interstitiels légèrement activés et dissociés : défauts du type Crowdion mettant en jeu un nombre assez élevé d'atomes. Dans cette hypothèse, le gain de volume réparti sur tous les atomes en question peut être appréciable et atteindre un volume atomique.

IV.4. Mécanisme d'autodiffusion dans les Terres Rares.

Nous avons regroupé les études d'autodiffusion dans les Terres Rares dans le tableau VIII (fig. 20). Seuls les trois premiers éléments de cette série ont été étudiés.

IV.4.1. Mécanisme d'autodiffusion dans la phase compacte.

Les caractéristiques de diffusion sont normales : le facteur de fréquence est voisin de l'unité, l'énergie d'activation est proche de celle attendue à partir de la loi de VAN LIEMPT $Q \simeq 34\ T_f$. La température T_f est la température hypothétique de fusion calculée par la méthode d'ARDELL [84] (annexe VI). L'autodiffusion dans le praséodyme α (d h c p) n'a pas été étudiée (une seule valeur du coefficient d'autodiffusion a été déterminée dans cette phase [34]) mais il semble que le comportement de ce métal soit similaire à celui du lanthane (ces deux métaux ayant des points de fusion très proches).

On peut affirmer que l'autodiffusion du La β , du Ce γ et du Pr α se fait par un mécanisme lacunaire classique et ces métaux se classent parmi les métaux cubiques à faces centrées normaux du point de vue de la diffusion.

D'autre part, AKIMOV et KRAFMAKER [85] ont mesuré la chaleur spécifique C_p dans le lanthane β à haute température, ils en ont déduit une valeur de l'énergie de formation de la lacune ΔH_f = 23 000 cal/mole. L'énergie de migration de la lacune dans cette phase serait de l'ordre de : $\Delta H_m = Q - \Delta H_f \simeq 22\ 000$ cal/mole. Les résultats dans le lanthane sont en concordance avec les déductions de C. AFFORTIT [207] qui pense que les valeurs d'énergie de formation déduites des mesures de chaleur spécifique sont bonnes; par contre les concentrations en défauts que l'on peut en déduire sont toujours nettement trop élevées.

Nous constatons que l'énergie de migration de la lacune serait du même ordre de grandeur que l'énergie de formation dans le lanthane, ce qui est raisonnable pour un métal cfc [86]. Ces valeurs sont cohérentes avec un mécanisme de diffusion par lacunes puisque nous pouvons appliquer la relation $Q = \Delta H_{fl} + \Delta H_{ml}$ alors que ce n'est pas le cas pour les phases cubiques centrées des terres rares.

Des récentes expériences dans l'ytterbium [87] et dans l'erbium [88] sont également en accord avec un mécanisme lacunaire dans les phases compactes. Il est à remarquer que les terres rares suivent beaucoup mieux la loi $Q = 16,5\ L_f$ (L_f chaleur latente de fusion) que la loi de VAN LIEMPT en ce qui concerne les phases cubiques centrées.

Il est surprenant de constater que cette dernière étude réalisée sur des monocristaux a montré une très faible anisotropie de diffusion bien que le rapport c/a égal à 1,569 soit très différent du rapport idéal 1,633.

IV.4.2. Mécanisme d'autodiffusion dans la phase cubique centrée.

Les coefficients d'autodiffusion dans les terres rares sont élevés dans les phases cubiques centrées (fig. 19). Le coefficient d'autodiffusion est de l'ordre de $2,5 \times 10^{-7}$ cm^2/s à la température de fusion. L'énergie d'activation d'autre part est faible, la loi de VAN LIEMPT n'est pas suivie et le coefficient de proportionnalité entre Q et T_f est inférieur à 25. Il est de 20 pour le cérium δ métal le "plus anormal" avec le plutonium ε .

Le mécanisme par interstitiels activés valable dans le cas du cérium δ et peut-être du praséodyme β semble difficilement applicable aux autres terres rares. Pourtant, les coefficients d'autodiffusion en phase cubique centrée pour les éléments étudiés jusqu'ici La, Ce et Pr (y compris Yb [87]) doivent refléter la contribution du (ou des) même(s) mécanisme(s).La superposition des

deux mécanismes interstitiels activés + lacunes très relaxées nous semble le plus plausible dans ces matrices très compressibles.

Enfin, il faut noter que des expériences d'Effet KIRKENDALL en diffusion chimique dans le système La-Pr (voir annexe VII) montrent qu'il n'y a aucun pore dans la zone de diffusion, cet argument en faveur d'un mécanisme par interstitiels est cependant peu probant en raison du faible déplacement des plans cristallins observé.

CHAPITRE V

HETERODIFFUSION DANS LES METAUX.

L'hétérodiffusion à dilution infinie dans un métal A d'un soluté B se fait en la quasi-absence de gradient de concentration. Ce type d'étude est à rapprocher de celle d'autodiffusion puisque la matrice solvante peut être la même dans les deux cas. A l'exclusion des métalloïdes qui diffusent par un mécanisme différent de celui des atomes du solvant (mécanisme interstitiel direct dans la plupart des cas), l'hétérodiffusion des métaux suit les règles suivantes :

1) Les coefficients d'autodiffusion du solvant et d'hétérodiffusion de l'atome soluté sont du même ordre de grandeur, il en est de même pour les facteurs de fréquence D_o.

2) Les énergies d'activation pour l'hétérodiffusion Q_B^{A*} de B dans A peuvent différer de l'énergie d'activation d'autodiffusion Q_A^{A*} . On définit par ΔQ la différence $Q_B^{A*} - Q_A^{A*}$. Les théories de LAZARUS [89] et de LE CLAIRE [90] permettent de prévoir cette différence ΔQ pour l'hétérodiffusion dans les métaux nobles et avec des atomes de même valence ($v = 1$), mais elles ne rendent plus compte des phénomènes observés dans les autres cas, comme l'a montré l'équipe de M. ADDA.

Dans ce qui suit, nous allons nous attacher aux cas de l'hétérodiffusion dans des matrices polyvalentes ou dans des matrices dont l'autodiffusion est anormale (de structure cubique centrée essentiellement).

Alors, plusieurs effets conjugués permettent d'expliquer ces différences entre les constantes d'autodiffusion et d'hétérodiffusion.

Les effets de corrélation sont très importants lorsqu'il y a présence d'un atome étranger dans la matrice. Les effets stériques doivent également intervenir de par la taille de l'atome mais aussi par sa compressibilité qui peut être différente de celle de la matrice. Les effets électroniques vont dépendre de la différence Z entre les valences du solvant et du soluté. De toute manière, les effets de masse jouent un rôle (effet isotopique). Enfin, pour certaines matrices et certains solutés, il semble que les mécanismes de diffusion soient différents pour l'atome de la matrice et l'atome de soluté auquel cas les caractéristiques d'hétérodiffusion peuvent être très différentes de celles d'autodiffusion.

Les impuretés dont le coefficient d'hétérodiffusion est beaucoup plus élevé que le coefficient du solvant sont appelées des "solutés rapides".

V.1. Résultats expérimentaux.

V.1.1. Dans le titane β.

De nombreuses études d'hétérodiffusion ont été faites dans le titane β [140] [141] [143], elles sont relatives aux éléments des périodes 4 et 5 du tableau de MENDELEEV. Nous avons étudié

plus spécialement l'hétérodiffusion du palladium et du plutonium dans le domaine cubique centré du titane.

Les coefficients d'hétérodiffusion du palladium sont donnés dans le tableau IX, ceux du plutonium dans le tableau X. La figure 21 donne un exemple d'une courbe $\log A = f(x^2)$ pour le palladium.

Les coefficients d'hétérodiffusion décroissent exponentiellement en fonction de l'inverse de la température pour le plutonium (Fig. 22) mais pas pour le palladium (fig. 23) où le graphe d'ARRHENIUS présente une courbure, nous avons analysé ce dernier suivant la méthode de KIDSON [91] (décomposition en une somme de deux exponentielles).

Les énergies d'activation et les facteurs de fréquence d'hétérodiffusion ainsi déterminés sont les suivants :

Pd 103 $\left\{ \begin{array}{l} Q_{01} = 24\,500 \pm 1\,300 \text{ cal/mole} \\ \\ D_o = (3,8 \pm \overset{3,0}{\underset{2,5}{}}) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} Q_{02} = 56\,300 \pm 2\,000 \text{ cal/mole} \\ \\ D_o = 1,3 \pm \overset{0,9}{\underset{0,5}{}} \text{ cm}^2/\text{s} \end{array} \right.$

Pu $\left\{ \begin{array}{l} Q = 28\,600 \pm 1\,500 \text{ cal/mole} \\ \\ D_o = (3,2 \pm \overset{2,5}{\underset{2,5}{}}) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \end{array} \right.$

V.1.2. Dans le cérium δ .

L'hétérodiffusion de l'or et de l'argent a été étudiée dans le cérium γ cfc et le cérium δ cc en collaboration avec M. DARIEL [92].

Les coefficients d'hétérodiffusion sont donnés dans le tableau XI. La figure 24 donne les graphes d'ARRHENIUS correspondants.

Nous constatons immédiatement que l'or et l'argent diffusent nettement plus vite que le cérium dans le cérium en phase cfc comme en phase cc. Les caractéristiques de diffusion déterminées pour ces deux solutions rapides sont les suivantes :

Au 198 cfc ($Q = 14\ 900 \pm 300$ cal/mole

($D_o = (4,4 \pm 0,7) \times 10^{-3}$ cm^2/s

cc ($Q = 20\ 500 \pm 1\ 600$ cal/mole

($D_o = (9,8 \pm \begin{matrix} 8,6 \\ 5,2 \end{matrix}) \times 10^{-2}$ cm^2/s

Ag 110 cfc ($Q = 21\ 100 \pm 500$ cal/mole

($D_o = (2,5 \pm \begin{matrix} 0,7 \\ 0,6 \end{matrix}) \times 10^{-2}$ cm^2/s

cc ($Q = 22\ 200 \pm 1\ 000$ cal/mole

($D_o = (1,2 \pm \begin{matrix} 0,8 \\ 0,5 \end{matrix}) \times 10^{-1}$ cm^2/s

V.2. Situation générale du point de vue des solutés rapides.

V.2.1. Position du problème.

Nous avons vu au début de ce chapitre que les théories de LAZARUS et de LECLAIRE rendent bien compte des différences d'énergie d'activation ΔQ pour l'hétérodiffusion dans les métaux nobles avec des solutés homovalents. Si l'on s'écarte de ce cas particulier, aucune théorie générale n'est actuellement satisfaisante en hétérodiffusion. Durant ces dernières années, des chercheurs ont trouvé l'existence de solutés rapides dans de nombreuses structures (métaux nobles dans le plomb cfc [93], Cu et Zn dans l'étain quadratique centré [94]). Ces solutés se caractérisent par le fait qu'ils diffusent beaucoup plus rapidement que les atomes de la matrice eux-mêmes. Pour expliquer cette anomalie de diffusion, FRANK et TURNBULL [95] ont été les premiers à proposer un mécanisme du type dissociatif.

Désignons par D_I et D_S les coefficients de diffusion par interstitiel et par substitution du soluté ($D_I \gg D_S$), le coefficient d'hétérodiffusion D global peut s'écrire :

$$D = \frac{C_I}{C_I + C_S} D_I + \frac{C_S}{C_I + C_S} D_S \qquad (35)$$

où C_I et C_S sont les concentrations respectives d'atomes interstitiels et substitutionnels dans la matrice.

Le soluté passe en insertion par une réaction du type :

$$\text{Soluté (substitution)} \rightleftharpoons \text{Soluté (insertion)}$$

$$+ \text{Lacune} \left(\begin{matrix}\text{réseau} \\ \text{solvant}\end{matrix}\right) \rightleftharpoons \text{Puits (dislocations).}$$

La concentration en lacunes n'est pratiquement pas augmentée puisque les lacunes ainsi créées par ce processus peuvent être annihilées, par des puits (des dislocations par exemple).

Suivant la proportion d'atomes situés en insertion et en substitution, la vitesse de diffusion correspondante peut être plus ou moins élevée. Quand la dissolution interstitielle du soluté est extrêmement faible (situation habituelle), l'hétérodiffusion se fait par un mécanisme lacunaire :

$$C_I \ll C_S \qquad \text{et même si} \qquad D_I \gg D_S$$

$$C_I D_I \ll C_S D_S \qquad \text{et} \qquad D = \frac{C_S}{C_S + C_I} D_S \simeq D_S \quad (36)$$

Si les solutés se trouvent quasiment tous en insertion (cas de l'hydrogène dans le nickel), on observe le phénomène inverse :

$$C_I \gg C_S \qquad \text{et} \qquad D_I \gg D_S$$

donc $$C_I D_I \gg C_S D_S \quad \text{et} \quad D = \frac{C_I}{C_S + C_I} D_I \simeq D_I \quad (37)$$

Le soluté migre alors par interstitiel direct.

Lorsque C_I est inférieur, du même ordre ou supérieur à C_S, on peut avoir la série d'inégalités suivante :

$$C_I \gtrless C_S \qquad \text{et} \qquad D_I \gg D_S$$

$$C_I D_I \gg C_S D_S \quad \text{et} \quad D = \frac{C_I}{C_S + C_I} D_I \qquad (38)$$

Alors le mécanisme de diffusion est "dissociatif". La migration se fait par interstitiel direct (diffusion du cuivre dans le plomb). Il faut remarquer qu'il n'y a pas de courbure du graphe d'ARRHENIUS dans ce cas et c'est l'énergie d'activation du mécanisme par interstitiels qui est mesurée.

Une possibilité extrêmement rare se produit quand le processus lacunaire est en concurrence avec le processus interstitiel :

$$C_I D_I \simeq C_S D_S$$

$$D = \frac{C_I}{C_I + C_S} D_I + \frac{C_S}{C_I + C_S} D_S \qquad (39)$$

Si le domaine analysé est assez grand, on doit observer une courbure dans le graphe d'ARRHENIUS.

Nous définirons le rapport K_B^A par l'expression suivante :

$$K_B^A = \frac{\text{coefficient d'hétérodiffusion de B dans A}}{\text{coefficient d'autodiffusion de A}} = \frac{D_B^{A*}}{D_A^{A*}} \qquad (40)$$

Il est évident que ce rapport est calculé à une température donnée. Si celle-ci n'est pas précisée, le rapport est défini implicitement soit à la température de fusion T_f, soit à la température de transition $T_t^{\alpha \rightarrow \beta}$ dans le cas de la phase α d'un métal polymorphe α , β .

K_B^A dépend du soluté B, du mécanisme d'autodiffusion dans la matrice A mais bien entendu aussi de la nature de cette dernière.

L'existence de ces nouvelles solutions interstitielles est un peu surprenante car elle contredit la vieille loi de HÄGG [96]. Cette dernière impliquait qu'un atome de soluté de rayon R_S pouvait entrer dans les interstices d'une matrice d'atomes solvante de rayon R_m que si le rapport $\frac{R_S}{R_m}$ était inférieur à 0,59. Il est évident que seuls les petits atomes entraient dans cette catégorie (atomes métalloïdiques tels que H, O, B, C, N...). Ces nouvelles solutions d'insertion sont les premières solutions du type métal-métal connues jusqu'à maintenant. Une preuve directe de leur existence est présentée par GIESSEN, RAY et HAHN [97] (Cu dans Y). D'autre part, par effet MÖSSBAUER, GONSER [98] a montré que le cobalt devait occuper des sites interstitiels dans l'indium pour pouvoir expliquer ses fortes valeurs de la fraction sans recul f.

Le réseau cubique centré présente deux sortes de sites interstitiels : les sites octaédriques O et les sites tétraédriques T (6 O pour 12 T par maille). Les atomes formant des solutions interstitielles avec ce réseau se placent préférentiellement dans les sites octaédriques. Le principal mécanisme de migration est du type interstitiel direct O - O (octaédrique - octaédrique) pour ces solutés mais les sauts O - T, T - O et T - T sont possibles surtout aux températures élevées comme cela a été montré pour le carbone dans le fer [99].

V.2.2. Résultats bibliographiques.

Nous n'avons pas répertorié les résultats concernant l'hétérodiffusion dans les métaux nobles. De nombreux articles sont parus à ce sujet. Une synthèse de ceux-ci a été faite par ADDA et PHILIBERT [100]. Nous nous sommes seulement intéressés aux métaux dans lesquels des solutés rapides avaient été mis en évidence ainsi qu'aux principaux métaux cubiques centrés :

le plomb, l'indium et l'étain (tableau XII), l'aluminium (tableau XIII), les alcalins (tableau XIV), le thallium, l'uranium γ, et le plutonium ε (tableau XV), le titane (tableau XVI), le zirconium (tableau XVII), les terres rares La, Ce (tableau XVIII), Pr et Nd (tableau XIX) et les métaux réfractaires (tableau XX).

Le cas de l'aluminium a été choisi à titre de comparaison pour mettre en évidence le cas d'une matrice normale dans laquelle l'hétérodiffusion se fait par un mécanisme lacunaire.

V.2.3. Critères généraux.

V.2.3.1. Enoncé.

A la lueur des nombreuses expériences d'hétérodiffusion effectuées ces dernières années, de nouveaux critères ont été établis pour la dissolution interstitielle d'un soluté B dans un métal A par ANTHONY [168] :

a) le rayon atomique du soluté doit être suffisamment petit par rapport à celui du solvant,
b) le solvant doit être polyvalent ou très électropositif,
c) la valence du soluté doit être faible.

En fait, le deuxième critère est loin d'être impératif. En effet les métaux alcalins, donc monovalents, sont susceptibles de donner des solutions solides d'insertion : cas des systèmes Li-Cu, Li-Au. Le rayon atomique des atomes solvants semble être un paramètre plus important que la grande valence ou que la polyvalence de la matrice.

La figure 25 donne un aperçu des différentes matrices qui permettent une dissolution interstitielle et des solutés suscep-

tibles de passer en insertion. Nous constatons que les solvants ont tous un rayon atomique supérieur ou égal à 1,5 Å. Le critère de valence pour les solutés est également bien respecté puisque ceux-ci sont pour la plupart monovalents (Ag, Au, Cu) ou bivalents (Zn, Fe, Co, Ni).

Nous pouvons alors prévoir l'existence de solutions interstitielles partielles dans d'autres matrices que celles connues actuellement : les alcalins lourds (Rb, Cs), les alcalino-terreux (Sr, Ba, le magnésium serait à la limite), les éléments de la colonne III a (Sc, le cas de l'yttrium a déjà été vérifié [97]), toutes les Terres Rares et peut-être le thorium, l'hafnium, l'antimoine et le bismuth.

V.3.2.2. Analyse de quelques points concernant l'hétérodiffusion.

a) Cas de l'or et l'argent.

Ces deux solutés sont très intéressants en hétérodiffusion car ils sont monovalents et ont le même rayon atomique (R = 1,40 Å).

On constate qu'en solution interstitielle, l'argent diffuse moins vite que l'or dans la même matrice (par exemple $K_{Au}^{Ce\delta} = 14 > K_{Ag}^{Ce\delta} = 7$). L'effet inverse est observé dans le cas des solutions de substitution (par exemple $K_{Ag}^{Cu} = 4,6 > K_{Au}^{Cu} = 1,65$; $K_{Au}^{Ag} = 0,36$; $K_{Ag}^{Au} = 1,7$). Il en ressort que des effets électroniques dont la nature exacte nous échappe se superposent aux effets purement stériques.

Cependant, il est très surprenant de constater que l'argent diffuse moins vite que l'or dans l'aluminium. Ce dernier

point pourrait être en faveur d'une très faible diffusion par interstitiels dans cette matrice trivalente où la diffusion par lacunes doit néanmoins prédominer.

b) Matrice présentant une transformation allotropique.

Dans le cas où le métal solvant présente une transformation de phases (généralement structure compacte h.c.p ou c.f.c ⟶ structure cubique centrée β), nous observons une forte discontinuité du coefficient d'autodiffusion au changement de phases. Il n'en est pas de même des coefficients d'hétérodiffusion des solutés rapides qui présentent souvent de faibles discontinuités. Il est même alors possible que le graphe d'ARRHENIUS soit continu au point de transformation (Ag dans le Tl [135], Ni dans le Ti [139]). Il est important de noter que ces solutés sont rapides dans les deux phases. Trois remarques sont alors à faire :

1) Si le coefficient de diffusion du soluté n'est pas influencé par la structure de la matrice, nous pouvons penser qu'il en est de même du mécanisme de diffusion. Le processus de diffusion de type dissociatif s'appliquerait donc aussi bien dans les deux phases.

2) La phase de haute température présente généralement des caractéristiques d'autodiffusion anormales. Plus l'anomalie de diffusion est marquée, plus le rapport K^A_B est faible. Ceci est logique car le facteur K^A_B exprime la comparaison du coefficient d'hétérodiffusion par interstitiels directs au coefficient d'autodiffusion par autointerstitiels de plus en plus marquée.

$$\frac{D^{Ce\delta}_{Ag}\ \text{(interstitiel)}}{D^{Ce\delta}_{Ce^*}\ \text{(interstitiel)}} = 4 \qquad \frac{D^{Zr\beta}_{Ag}\ (I+L)}{D^{Zr\beta}_{Zr^*}\ (I+L)} = 8.$$

3) Le rapport K_B^A est toujours plus faible dans la phase de haute température que dans la phase de basse température. Ceci est dû en grande partie à la cinétique rapide de migration dans la phase cubique centrée du solvant. Mais le phénomène est amplifié par un facteur structural. En effet, d'une façon générale le rayon des sites interstitiels octaédriques ou tétraédriques pour la phase cubique centrée est inférieur au rayon des sites d'insertion (octaédriques) de la phase compacte. La mise en insertion est donc plus facile dans une structure compacte que dans une structure non compacte. Cependant cette différence s'atténue lorsque la variation de volume au changement de phases augmente.

c) Hétérodiffusion dans les métaux hexagonaux.

ANTHONY, DYSON et TURNBULL [135] interprètent la différence des énergies d'activation liées à l'hétérodiffusion de l'or et de l'argent dans le thallium h. c et l'indium quadratique centré dans les directions c ($Q_{//}$) et a ($Q_{\perp}$) à l'aide d'un modèle mettant en jeu des interstitiels. Dans de telles matrices, les sites octaédriques O sont plus grands que les sites tétraédriques T. Dans le plan basal, les différents sites sont alternés alors que le long de l'axe c, les sites O sont empilés en colonnes. Il est logique de penser qu'une impureté en insertion diffusera plus facilement parallèlement à l'axe c que dans le plan basal.

$$\left.\begin{array}{l} D_{//} > D_{\perp} \\ Q_{//} < Q_{\perp} \end{array}\right\} \text{ pour un mécanisme par interstitiels}$$

$$\left.\begin{array}{l} D_{//} \lesssim D_{\perp} \\ Q_{//} \simeq Q_{\perp} \end{array}\right\} \text{ pour un mécanisme par lacunes.}$$

D'autre part, COMBRONDE et BREBEC [169] montrent que le modèle de LAZARUS-LECLAIRE adapté aux hexagonaux ne rend pas compte des résultats expérimentaux d'hétérodiffusion dans le magnésium. En particulier, l'argent dans le magnésium a un comportement particulier par rapport à l'antimoine ou le cadmium.

$D_{Ag}^{Mg\,//} > D_{Ag}^{Mg\,\perp}$ alors que $D_{Sb}^{Mg\,//} < D_{Sb}^{Mg\,\perp}$ avec $D_{Mg^*}^{Mg\,//} < D_{Mg^*}^{Mg\,\perp}$

et $Q_{Ag}^{Mg\,//} < Q_{Ag}^{Mg\,\perp}$ alors que $Q_{Sb}^{Mg\,//} \simeq Q_{Sb}^{Mg\,\perp}$ et $D_{Ag^*}^{Mg} > D_{Mg^*}^{Mg}$

Nous retrouvons, dans cette matrice bivalente, pour l'argent les mêmes critères définis précédemment et nous pouvons supposer que l'argent diffuse par un mécanisme dissociatif (en admettant que la contribution de la diffusion par interstitiels $C_I D_I$ soit faible mais non négligeable par rapport à la diffusion substitutionnelle $C_S D_S$, cas de l'équation (39), $C_I D_I \sim C_S D_S$).

Cette suggestion est à prendre avec beaucoup de prudence en raison des faibles écarts observés. Il serait intéressant d'étudier d'autres solutés tels que l'or ou le cuivre dans cette matrice pour confirmer cette hypothèse.

V.3. Interprétation des résultats.

V.3.1. Dans le titane β .

Nous avons rassemblé sur la figure 26 les résultats d'hétérodiffusion dans le titane β à partir du tableau XVI. Nous constatons que les éléments Fe, Co, Ni diffusent très vite dans la matrice cubique centrée, on peut penser à une diffusion par interstitiels d'autant plus que le nickel suit la même loi d'ARRHENIUS dans les deux phases du titane d'après les récents travaux de HOOD et SHULTZ [139].

Le cuivre pour lequel le graphe d'ARRHENIUS est bien incurvé [144] est un élément diffusant par le mécanisme dissociatif. Trois éléments seulement présentent un graphe d'ARRHENIUS sans courbure (Sc, Ag et Pu). Le scandium et le plutonium ont des énergies d'activation voisines et faibles dans le titane ($Q \sim 30\ 000$ cal/mole). Nos résultats pour le plutonium sont à rapprocher de ceux obtenus pour l'uranium par ADDA et PHILIBERT [148] entre 900 °C et 1 200 °C. Les coefficients D de ces deux métaux dans le titane β sont très voisins , ce qui est logique vu la similitude de leurs propriétés physiques. En outre, l'uranium, le titane et le plutonium sont des métaux cubiques centrés "anormaux" du point de vue de la diffusion.

Pour les autres éléments étudiés, et en particulier pour le palladium,le coefficient d'hétérodiffusion suit le coefficient d'autodiffusion du titane β , c'est-à-dire une énergie d'activation voisine de $Q = 34\ T_f$ à haute température alors que l'énergie d'activation à basse température est nettement inférieure.

En autodiffusion, il y a superposition de plusieurs mécanismes : monolacunes au dessus de 1 200 °C, dislocations et

peut-être interstitiels à basse température. Il ne peut pas y avoir de promotion d'électrons dans le titane mais simplement un changement dans la répartition des populations des bandes 3 d - 4 s :

Bande	Basse température	Haute température
3 d	3 d (2 + x)	3 d (2)
4 s	4 s (2 - x)	4 s (2)
3 d + 4 s	4	4

Dans le cas du titane β , nous ne pouvons donc pas songer à une contribution importante d'autointerstitiels.

D'autre part,que les solutés diffusent par interstitiels ou par lacunes, le rôle des dislocations subsiste et c'est le seul point dont on soit sûr à l'heure actuelle [170].

Il serait intéressant d'étudier l'hétérodiffusion de l'or et de l'argent dans le titane dans les deux phases α et β . Nous serions peut-être alors en mesure de trancher entre un mécanisme dissociatif et un mécanisme mettant simultanément en jeu les lacunes et les dislocations.

V.3.2. Dans le cérium.

L'hétérodiffusion de l'or et de l'argent dans les deux phases du cérium montre que ces métaux nobles diffusent probablement par un mécanisme dissociatif. Dans la phase c.f.c, les sites octaédriques ont un rayon de 1,2 Å alors qu'ils sont légèrement plus petits en phase c.c (1,1 Å). L'or diffuse plus vite que l'argent dans les deux structures. Nous avons vu que ce comportement est général en ce qui concerne l'hétérodiffusion par un mécanisme dissociatif de l'or et de l'argent (chapitre V.2.3.2.).
Le coefficient de diffusion dans le cas présent peut s'exprimer sous la forme :

$$D \simeq \frac{C_I}{C_I + C_S} D_I$$

Or $D_{Ag}^{Ce} < D_{Au}^{Ce}$

D'où $C_I^{Ag} < C_I^{Au}$

La solubilité interstitielle de l'argent dans le cérium est donc inférieure à celle de l'or.

La discontinuité des coefficients d'hétérodiffusion au point de transformation est plus grande pour l'argent que pour l'or.

Le passage d'une structure compacte c.f.c à une structure ouverte c.c s'accompagne d'une diminution de C_I puisque le volume des sites d'insertion diminue. En conséquence, l'effet d'une diminution de C_I sur le coefficient d'hétérodiffusion sera d'autant plus important que la solubilité interstitielle sera grande dans la phase de basse température, si l'on admet que C_I^{Ag} et C_I^{Au} varient de la même quantité au changement de phases et non pas dans les mêmes proportions.

Ce raisonnement que nous avons un peu simplifié est dû à ANTHONY [135], il ne tient pas compte de la variation éventuelle de D_I au point de transformation ; il donne une explication qualitative des discontinuités au changement de phases mais n'est pas convaincant.

CONCLUSION.

Dans le cas du plutonium ε le mécanisme de diffusion proposé met en jeu des autointerstitiels dont le rayon atomique a été réduit par une promotion d'électrons du type 5 f ⟶ 6 d. Ce type de transition électronique permet d'expliquer de nombreuses "anomalies" du plutonium métallique :

- coefficient d'autodiffusion extrêmement élevé en phase cubique centrée ε ,
- pente négative du liquidus,
- accélération de la diffusion sous pression hydrostatique pour le plutonium ε ,
- coefficient de dilatation négatif de la phase cubique à faces centrées δ ,
- paramètres d'autodiffusion du Pu δ ,
- contraction au changement de phase cubique à faces centrées δ cubique centré ε ,
- contraction par autoirradiation du Pu δ à 4 °K.

Le modèle proposé s'appuie sur la possibilité d'une promotion d'électrons dans le plutonium, activée thermiquement et sous pression, mais dont il n'existe aucune preuve directe.

Par contre cette transition électronique a été mise en évidence aux changements de phases dans le cérium par des mesures de paramètre cristallin et de susceptibilité magnétique. Il est clair

qu'il y a instabilité du caractère 4 f dans ce métal. Nous avons vérifié que, du point de vue de la diffusion, le cérium δ cubique centré se comporte comme le plutonium ε, résultat que nous avions prévu.

Le cérium δ cubique centré présente, en effet, des anomalies d'autodiffusion du même type que celles observées dans le plutonium ε, c'est-à-dire un coefficient de diffusion très élevé et une accélération de la diffusion sous pression ($\Delta V/V_M = -0,10$). Le modèle de l'interstitiel activé par une transition électronique 4 f $\longrightarrow$ 5 d se trouve donc confirmé. Il faut noter que l'autodiffusion du cérium cubique à faces centrées est normale et que le mécanisme est selon toute vraisemblance lacunaire.

Pour vérifier notre interprétation, nous avons déterminé les paramètres de diffusion du lanthane γ cubique centré. Suivant nos hypothèses, l'atome libre du lanthane ne possédant pas d'électron f, nous pouvions nous attendre à observer des coefficients d'autodiffusion normaux. Il n'en est rien et les coefficients de diffusion sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés dans le cérium δ. Des modèles de structure électronique élaborés permettent cependant de penser que les défauts mis en jeu dans la diffusion pourraient être des "crowdions" fortement relaxés, ce qui s'expliquerait par une faible proportion d'électrons f à l'état métallique.

L'ensemble des résultats dans les terres rares (La, Ce, Pr, Yb) tend à montrer que le comportement anormal de ces métaux est certainement lié au caractère instable de la couche 4 f. Cette même idée est applicable pour la couche 5 f dans les actinides (U, Pu).

En hétérodiffusion, nous savons que de nombreux solutés diffusent à une vitesse phénoménale dans certains métaux de structure cubique à faces centrées, vitesse très supérieure à celle liée à l'autodiffusion du solvant qui se fait par un mécanisme la-

cunaire. Le mécanisme de migration de ces solutés rapides est du type interstitiel direct. Dans le cas où le processus d'autodiffusion est également du type interstitiel (Pu ε , Ce δ), la différence entre le coefficient de diffusion du solvant et celui du soluté doit être beaucoup plus faible. Nous avons montré ce point pour l'or et l'argent dans le cérium, et pour d'autres solutés dans différentes structures cubiques centrées anormales du point de vue de la diffusion.

En conclusion nos résultats d'autodiffusion s'interprètent à l'aide du modèle de l'interstitiel activé. Cependant nous n'avons aucune preuve directe de sa validité. Nous suggérons, par conséquent, un certain nombre d'expériences :

1 - L'étude de l'autodiffusion du thorium cubique centré pour lequel il est bien admis que le niveau f est absolument vide devrait aboutir à des paramètres de diffusion normaux.

2 - La corrélation fusion-diffusion, accélération de la diffusion sous pression lorsque la pente du liquidus est négative, doit être vérifiée. Pour ce faire, nous pouvons tenter d'inverser la pente du liquidus du plutonium par des additions de zirconium. Lorsque celle-ci deviendra positive, le coefficient de diffusion devrait décroître sous pression.

Dans le même ordre d'idée, l'étude de l'autodiffusion du cérium γ sous pression serait intéressante jusqu'à 50 kbars car la pente du liquidus d'abord négative, s'annule puis devient positive.

Nos conclusions actuelles (mécanisme lacunaire dans la phase compacte) laissent prévoir que le coefficient de diffusion devrait décroître sous pression alors que la corrélation fusion-diffusion si elle est suivie supposerait au contraire une accélération de la diffusion puis une diminution vers les fortes pressions.

3 - La mesure du volume de formation des défauts mis en jeu au cours de la diffusion devrait permettre de mieux préciser la nature de ces derniers. Des expériences d'auto-irradiation à basse température (plutonium ε et δ , ytterbium et europium dopé au ^{238}Pu) peuvent être envisagées.

4 - L'étude de l'autodiffusion de l'europium semble également très prometteuse. Ce métal est cubique centré de la température ambiante à la température de fusion et peut permettre une détermination très propre des caractéristiques d'autodiffusion dans un domaine de température très large, ceci sur des gros cristaux ou même des monocristaux, tout effet parasite (joints de grains, dislocations introduites lors de la transformation) serait ainsi évité. Dans ce métal, des mesures simultanées de longueur et de paramètre pourraient également être envisagées, bien que délicates, en vue d'accéder à la teneur en lacunes et en interstitiels en équilibre à une température donnée. Des mesures d'allongement à basse température par autoirradiation devraient également être faites.

5 - De plus, d'un point de vue théorique, il serait très profitable de calculer les énergies et les volumes de formation et migration de la lacune ou de l'interstitiel comme il a été fait dans les alcalins et de le comparer aux résultats expérimentaux (voir annexe IX).

6 - L'étude de l'autodiffusion dans les alliages dilués cubiques centrés (matrice "anormale", solutés rapides) devrait donner de précieux renseignements sur les mécanismes mis en jeu si les matériaux de base sont suffisamment purs.

7 - Enfin en hétérodiffusion, une étude dans l'ytterbium et l'europium, tous deux bivalents, permettrait de savoir si le critère de taille du site interstitiel est plus important que le critère de valence pour la matrice. Par effet MÖSSBAUER, il serait intéressant d'étudier des solutions solides X Fe interstitielles obtenues par trempe ou hypertrempe à partir du liquide (X est la matrice dans laquelle le soluté fer est en insertion, X est une terre rare par exemple).

ANNEXE I

CORRECTION DES MESURES DU VOLUME D'ACTIVATION.

I. Correction de la mesure du volume d'activation à partir des mesures du coefficient de diffusion effectuées sur échantillon à pression et température normales.

Nous avons vu que lorsque le coefficient d'autodiffusion est mesuré dans les conditions expérimentales de température et pression D (T, P) le volume d'activation d'autodiffusion s'exprime sous la forme :

$$\Delta V = - kT \left[\partial \ln D / \partial P \right]_T + kT \chi_T \left[\gamma - 2/3 \right] \qquad (I.1)$$

Mais, en général, ce coefficient est mesuré dans des conditions normales $D_o(T_o, P_o)$ (c'est-à-dire pression et température ambiantes), il en résulte qu'il est nécessaire de faire des corrections de longueur pour retrouver le vrai coefficient D (T, P).

Si l'on reprend la solution de FICK dans le cas d'un dépôt mince :

$$C(x, t) = \frac{C_o}{(\pi D \, . \, t)^{1/2}} \exp (- x^2 / 4 Dt)$$

soit plus simplement :

$$C(x, t) = K \exp [- x^2/4 D (T, P) t] \qquad (I.2)$$

Si les mesures de longueur sont comptées en distances interatomiques l, c'est-à-dire $l = x/a$ (a paramètre cristallin), dans les conditions de température et de pression (T, P) du traitement de diffusion, nous avons :

$$x (T, P) = l\, a (T, P).$$

Et lorsque la même mesure est faite dans les conditions normales (T_o, P_o) :

$$x_o (T_o, P_o) = l\, a_o$$

En substituant ces relations dans l'équation (I.2), il vient :

$$C(x, t) = Q \exp [- l^2 a^2 (T, P) /4 D (T, P) t]$$

$$C(x_o, t) = Q \exp [- l^2 a_o^2 / 4 D_o (T_o, P_o) t]$$

avec $C(x, t) = C(x_o, t)$

c'est-à-dire :

$$D (T, P)/a^2 (T, P) = D_o (T_o, P_o)/a_o^2 \qquad (I.3)$$

Cette relation nous permet de calculer le coefficient de diffusion correspondant à la pression et à la température du traitement si la courbe concentration-pénétration est déterminée dans les conditions normales. La formule (I.3)est alors directement utilisable :

$$\Delta V = - kT \left\{ \left(\frac{\partial \ln D}{\partial P} \right)_T + \chi_T \, (2/3 - \gamma) \right\}$$

Alors $$D\,(T,\ P) = D_o\,(T_o,\ P_o) \left\{ \frac{V\,(T,\ P)}{V_o\,(T_o,\ P_o)} \right\}^{2/3}$$

$V\,(T,\ P)$ et $V\,(T_o,\ P_o)$ étant le volume atomique dans les conditions $(T,\ P)$ et dans les conditions normales.

Nous verrons une application de cette correction dans le cas du cérium au chapitre suivant.

Si l'on ne prend pas la précaution de corriger au préalable les coefficients de diffusion, il est possible de calculer le vrai volume d'activation [171] :

$$\Delta V = - kT \left[\partial \ln (D/a^2)/\partial P \right]_T + kT \left(\partial \ln \nu_o / \partial P \right)_T$$

Soit $$\Delta V = - kT \left[\partial \ln (D_o/a_o^{\,2})/\partial P \right]_T + kT \left(\partial \ln \nu_o / \partial P \right)_T$$

Donc $$\Delta V = - kT \left(\partial \ln D_o / \partial P \right)_T + kT \, \chi_T \, \gamma \qquad (I.4)$$

Et nous constatons que dans le facteur correctif, ne figure plus le terme $2/3 \, \chi_T$ de l'équation (I.1) quand le coefficient $D_o\,(T_o,\ P_o)$ est utilisé.

Un autre type de correction a été développé par MEHRER et SEEGER [172] dans lequel les auteurs ne font pas intervenir la constante de GRUNEISEN γ .

II. Correction de dilatation sous pression dans le cérium δ .

Si nous utilisons la formule (I.1) pour effectuer cette correction, il faut tenir compte du coefficient de dilatation sous pression P en phase γ de 20 °C à la température de transition $\gamma \longrightarrow \delta$ T_t (P), du changement de volume à la transformation ΔV_t (P) et du coefficient de dilatation dans la phase δ cubique centrée.

Le coefficient de dilatation cubique sous pression P β_P est donné par l'expression suivante [32] :

$$\beta_P = \beta_o (1 + 2 P r_o^3 \beta_o / 3 k)^{-2}$$

où r_o est la distance interatomique,

β_o le coefficient de dilatation cubique à pression normale.

En phase γ , nous avons pris les valeurs de SPEDDING [173] :

$$\beta_\gamma = 18,05.10^{-6} - 0,69 \times 10^{-3}\ \theta + 2,28 \times 10^{-11}\ \theta^2$$

où θ est la température en degrés Celsius.

La correction de dilatation dans la phase δ a été négligée, le coefficient de dilatation dans cette phase n'est pas connu avec exactitude. Néanmoins, des expériences dilatométriques ont montré que ce coefficient doit être faible en valeur absolue, dans ces conditions la correction peut être considérée comme négligeable d'autant plus que le domaine de température de la phase est faible.

Pour tenir compte de la variation de volume ΔV_t (P) lors de la transformation en fonction de la pression, nous supposons que la chaleur latente de transformation ΔH_t (P) est une fonction linéaire de la pression :

$$\Delta H_t (P) = \Delta H_t (0) + \Delta V_t (0) \cdot P \qquad (I.5)$$

L'équation de CLAPEYRON permet d'écrire :

$$\frac{\partial \text{Log } T_t}{\partial P} = \frac{\Delta V_t (P)}{\Delta H_t (P)}$$

soit

$$\Delta V_t (P) = \Delta V_t (0) + \left(\frac{\partial \text{Log } T_t}{\partial P} \right)_T \cdot \Delta V_t (0) \cdot P$$

d'où $$V (T, P) = V (T_o, P_o) + \Delta V_\gamma + \Delta V_t (P) + \Delta V_\delta \qquad (I.6)$$

ΔV_γ et ΔV_δ correspondent au changement de volume lors de la montée en température sous pression en phase γ et δ .

On peut ainsi calculer la correction f à apporter aux mesures de longueur effectuées dans les conditions normales :

$$f = \sqrt[3]{\frac{V (T, P)}{V (T_o, P_o)}} \qquad (I.7)$$

Cette correction est faible, elle est comprise entre 1 et 2 % (Tableau XXI).

ANNEXE II

INFLUENCE DE LA TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE $\beta \rightleftharpoons \alpha$ ET DE L'OXYGENE SUR LA REPARTITION DU PLUTONIUM DANS LES ALLIAGES Ti-Pu DILUES.

Sur des alliages dilués de Ti Pu, Zr Pu [174] et U Ti [175], nous avons observé des ségrégations en soluté après recuit prolongé au-dessus du point de transformation du métal pur. Dans le cas des alliages dilués, chaque ancien grain β (homogène à la température du recuit compte tenu des coefficients de diffusion) donne naissance après refroidissement à une série d'aiguilles α, d'orientation bien définie. La microanalyse X et l'autoradiographie α montrent que ces aiguilles sont alternativement pauvres et riches en soluté (fig. 27). La variation de concentration entre les différentes zones peut aller de 1 à 10 (fig. 28). Le déplacement des atomes de soluté ne peut a priori s'expliquer par un mécanisme de diffusion purement thermique compte tenu des coefficients de diffusion et des vitesses de refroidissement au cours du changement de phase.

I. Hypothèses avancées.

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène : une accélération de la diffusion au changement de phase et une contamination en oxygène, élément très alphagène.

La première hypothèse repose sur le fait que pour le titane et le zirconium les transformations allotropiques α (hcp) $\rightleftharpoons \beta$ (cc) sont du "type martensitique". Il y a relation d'orientation entre les deux phases ($\{110\}_{cc\beta}$ // $\{0001\}_{hcp\alpha}$ et $\{111\}_{cc\beta}$ // $\{1120\}_{hcp\alpha}$). Après une transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ suffisamment rapide, on observe par micrographique une structure à aiguilles dont les directions varient d'un ancien grain β à l'autre. Les différences de concentration entre les aiguilles peuvent s'expliquer par une force thermodynamique due au coefficient de partage du soluté entre les deux phases qui permet à l'interface $\alpha\beta$ de repousser les atomes de soluté dans les zones non transformées. L'accélération de la diffusion est provoquée par une sursaturation en défauts ponctuels induite par le changement de phase. Lorsque cette concentration en défauts devient insuffisante, la transformation se poursuit, toujours de façon anisotrope mais sans migration notable de soluté. Puis lorsqu'à l'interface, la teneur du soluté en phase β reprend sa valeur initiale ce phénomène de transport se produit à nouveau.

La deuxième hypothèse tient compte du rôle possible d'une contamination en oxygène du titane et du zirconium. Des teneurs en oxygène de l'ordre de 1 000 à 2 000 ppm permettent d'élever le point de transformation du métal pur d'environ 50 °C. Des recuits supposés faits en phase β homogène pourraient donc être effectués dans le domaine biphasé $\alpha + \beta$ (α riche en oxygène et pauvre en soluté). Si les traitements thermiques d'homogénéisation ou de diffusion ont lieu au-dessus du fuseau $\alpha + \beta$ les ségrégations se produisent au cours de sa traversée et peuvent résulter d'une accélération de la diffusion induite par la transformation.

Une série d'expériences ont été faites pour confirmer ces hypothèses [174].

II. Analyse des résultats.

Pour des traitements thermiques effectués au-dessus du fuseau (T = 1 000 °C) pendant des temps suffisants pour homogénéiser complètement l'alliage en plutonium, la structure à l'ambiante est fonction de la vitesse de refroidissement. Si ce dernier est lent, la démixtion qui se produit lors de la traversée du domaine biphasé sera perceptible. En revanche lors d'une trempe, les ségrégations si elles existent sont trop fines pour être résolues par nos techniques d'investigation. Mais un palier de quelques heures dans le fuseau est suffisant pour la formation et surtout la croissance des germes α pauvres en plutonium.

Pour les traitements faits dans le fuseau à 920 °C, la démixtion s'opère et les deux phases $\alpha + \beta$ se forment nettement. La vitesse de refroidissement n'influe pas sur la répartition du plutonium bien que la phase β se transforme. Le même échantillon peut être reporté à la même température les aiguilles riches en plutonium se transforment en β, les zones pauvres en plutonium restent en α ; elles peuvent croître si la contamination en oxygène augmente mais un nouveau refroidissement ne modifie pas sensiblement la structure initiale de l'alliage.

Le caractère martensitique de la transformation $\beta \longrightarrow \alpha$ se manifeste par le fait que les ségrégations sont sous forme d'aiguilles α. Cependant la migration des atomes de plutonium induite par le changement de phase $\beta \longrightarrow \alpha + \beta$ au cours du refroidissement lent depuis la phase β (1 000 °C) reste alors compatible avec une diffusion thermique. En effet, la largeur moyenne d'une aiguille, 2λ, est d'environ 20 μ, le coefficient de diffusion à dilution infinie du plutonium dans le titane β est de 10^{-9} cm^2/s à 920 °C, il en résulte que le temps mis par un atome pour parcourir la distance λ, est de l'ordre de 500 s (avec $\lambda^2 = 2\,Dt$). Ce

temps correspond sensiblement à la durée du passage dans le fuseau ($\alpha + \beta$). Une sursaturation en défauts ponctuels due à la transformation ne semble donc pas nécessaire pour expliquer l'amplitude des ségrégations observées. En revanche, dans le cas d'alliages plus dilués U Ti [175], il semble que la migration macroscopique de l'uranium ne peut s'expliquer par un phénomène activé thermiquement et qu'elle implique une accélération de la diffusion par une sursaturation en défauts ponctuels induite par la transformation allotropique; ceci d'autant plus que dans le système U-Ti, le fuseau ($\alpha + \beta$) est très étroit.

Conclusion.

Les alliages Ti Pu, Zr Pu, Ti U homogènes,recuits au-dessus du point de transformation du solvant pur peuvent présenter après refroidissement d'importantes ségrégations du soluté. L'importance de ces ségrégations croît avec la teneur en oxygène. Une trempe brutale, une température de recuit élevée peuvent les faire disparaître. A dilution infinie, ces ségrégations peuvent impliquer une accélération considérable de la diffusion au cours du changement de phase par l'intermédiaire d'un excès de défauts créés lors de la transformation.

Il est à remarquer que l'addition de plutonium au titane et au zirconium ne modifie par les relations cristallographiques de BURGERS [176].

ANNEXE III

PROGRAMME DE CORRECTIONS DE SONDE DANS UN SYSTEME BINAIRE.

Considérons un alliage A-B de deux éléments purs A et B dans lequel on dose l'élément A à l'aide de la raie caractéristique K. Les corrections de sonde sont de trois types :

- La correction introduite par l'effet de numéro atomique,
- La correction d'absorption du rayonnement X,
- La correction de fluorescence (excitation raie par raie ou par le fond continu).

Cette dernière correction étant très faible dans la majorité des systèmes, ne sera pas considérée dans cette étude. (De toute façon, un emploi judicieux des raies à utiliser permet de s'en abstraire totalement dans certains cas).

Soient C_o la concentration massique vraie et

$C_{\theta'}$ la concentration massique corrigée de l'effet de Z,

C_θ la concentration mesurée.

La marche des calculs est la suivante :

$$C_o \longrightarrow C_{\theta'} \longrightarrow C_\theta$$

I. BREF RAPPEL DES FACTEURS CORRECTIFS.

I.1. Correction due à l'effet du numéro atomique.

La formule suivante permet de passer de la concentration massique vraie C_{oA} à la concentration corrigée de l'effet de numéro atomique $C_{\theta'A}$ [177] :

$$C_{\theta'A} = \frac{1}{1 + \frac{C_{oB}}{C_{oA}} \cdot \frac{S_B}{S_A} \cdot \frac{1 - R_A \xi_A}{1 - R_B \xi_B}}$$

S est le facteur correctif du ralentissement des électrons déduit de la loi de BETHE [178],

R est le coefficient de rétrodiffusion des électrons,

ξ est la fraction des électrons rétrodiffusés perdus pour l'ionisation ressortant de l'anticathode avec une énergie supérieure à celle du niveau à exciter.

R est indépendant de l'énergie des électrons incidents, si la tension accélératrice est supérieure à 20 kV, il n'est fonction que du numéro atomique de l'anticathode, on pourra prendre les coefficients donnés dans les travaux d'ARCHARD [179].

Le facteur ξ est à déterminer graphiquement à partir des expériences de KULENKAMPFF [180]. On pourra se reporter aux travaux de DUPUY [177].

I.2. Correction d'absorption.

La méthode de PHILIBERT [181] permet de passer de $C_{\theta'A}$ concentration corrigée de l'effet de Z à $C_{\theta A}$ concentration corrigée des effets de Z et d'absorption :

$$C_{\theta A} = C_{\theta' A} \quad \frac{f_{AB}(\chi_{AB})}{f_A(\chi_A)}$$

avec :

$$\chi_A = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{K \text{ dans } A} \cdot \operatorname{cosec} \theta$$

$$\chi_{AB} = C_{oA} \cdot \chi_A + C_{oB} \cdot \chi_B$$

où $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{K \text{ dans } A}$ est le coefficient d'absorption massique de la raie K dans l'élément A,

et θ angle d'émergence du rayonnement X imposé par le spectrographe.

La fonction $f(\chi)$ est déterminée analytiquement par :

$$f(\chi) = \frac{1}{\left(1 + \frac{\chi}{\sigma}\right)\left[1 + \frac{h}{1+h} \frac{\chi}{\sigma}\right]}$$

σ est le coefficient de LENARD (fonction de la haute tension)

h est un paramètre fonction de la nature de l'anticathode.

$$h = 1{,}2 \frac{A_{moyen}}{Z^2_{moyen}}$$

$$A_{moyen} = C_{oA} \cdot A_A + C_{oB} \cdot A_B$$

$$Z_{moyen} = C_{oA} \cdot Z_A + C_{oB} \cdot Z_B$$

A_A et A_B sont les masses atomiques des éléments A et B,

Z_A et Z_B sont les numéros atomiques de A et B.

Nos formules ne sont à employer que dans le cas où le facteur correctif n'excède pas 5 %.

II. UTILISATION DU PROGRAMME CORREC.

Il existe deux utilisations différentes de ce programme :

CORREC (T, CA, DC) et CORREC (CA, I).

II.1. CORREC (T, CA, DC).

Ce programme permet de tracer la courbe de correction DC = f (CO). Il calcule à partir de la concentration vraie CO (C_o) la concentration CM ($C\theta$) mesurée (DC = CO - CM), et ce dans tout l'intervalle de concentration.

a) Données.

Les données nécessaires sont dans l'ordre :

- 4 cartes TG
  TG est le texte général servant d'identification au graphique.
- 5ème carte (et éventuellement carte suite).

AA, ZA, AB, ZB, RA, XIA, RB, XIB, AMUA, AMUB, E, THETA, SIGMA

AA	masse atomique de A (A_A) (de l'élément à doser)
ZA	numéro atomique de A (Z_A)
AB	masse atomique de B (A_B)
ZB	numéro atomique de B (Z_B)
RA	coefficient de rétrodiffusion de A d'ARCHARD (R_A)
XIA	fraction des électrons rétrodiffusés dans A (ξ_A)
RB	coefficient de rétrodiffusion de B (R_B)
XIB	fraction des électrons rétrodiffusés dans B (ξ_B)
AMUA	coefficient d'absorption massique de la raie K dans A $(\mu/\rho)_{K \text{ dans } A}$

AMUB coefficient d'absorption massique de la raie K dans B
$(\mu/\rho)_{K \text{ dans } B}$

E énergie des électrons incidents (en eV)

THETA cosecante de l'angle d'émergence du rayonnement X (cosec θ)

SIGMA coefficient de LENARD (σ).

b) Résultats.

On obtient :

- l'impression des données,
- le tableau de valeurs (CM, CO-CM, CO) qui sert à construire le graphe suivant un pas moyen inférieur à 2 % en concentration,
- le graphe sous forme de microfilm (sortie 22-80) et en tirage 27 x 27 (fig. 29).

L'échelle des abscisses CO est fixe, celle des ordonnées DC est adaptée à la correction maximale (en valeur absolue) pour un système AB donné. Les valeurs DC sont données en valeur algébrique.

Remarque : On peut passer plusieurs systèmes AB au cours d'une même soumission à condition de répéter le motif des cartes données.

II.2. CORREC (CA, I)

Ce programme permet de calculer des concentrations massiques vraies à partir de concentrations mesurées à la sonde :

$$CM \longrightarrow CO .$$

On voit qu'il est nécessaire d'itérer pour aboutir à ce résultat.

a) Données.

1ère carte : IP nombre de données (entier)

2ème carte (et éventuellement cartes suites) : Bloc de concentrations mesurées à la sonde C(I) relative à l'élément A dans le système AB.

3ème carte (et éventuellement carte suite).

AA,ZA,AB,ZB,RA,XIA,RB,XIB,AMUA,AMUB,E,THETA,SIGMA.

b) Résultats.

On obtient :

- l'impression des données,
- le tableau de valeurs mesurées et vraies.

Ce programme est utilisé plus rationnellement dans un programme complet MATANO [59] (dépouillement des courbes concentration-pénétration dans le but d'obtenir les coefficients de diffusion chimique).

CONCLUSION :

Ce type de programme sur les corrections de sonde s'applique dans des cas particuliers : système binaire, peu de correction de fluorescence, différence entre C_o et C_θ inférieure à 5 %. Il ne peut être comparé au programme plus élaboré de J. HENOC [182] s'appliquant dans des cas très généraux. L'avantage de notre type de programme est de permettre le calcul des corrections à l'aide d'un nombre très restreint de données et à moindre frais. La sortie de graphiques en 22-80 peut être commode d'emploi.

ANNEXE IV

VARIATION DU RAYON ATOMIQUE D'UN ELEMENT EN FONCTION DU NOMBRE D'ELECTRONS DE VALENCE.

I. Description rapide du modèle utilisé.

Dans un modèle d'électrons libres, nous pouvons assimiler un métal à un jellium constitué d'ions de charge ponctuelle $+\lambda e$ dans un nuage électronique de densité λ électrons par atome.

Soit R le rayon de la sphère atomique centrée sur chaque ion de volume $v = \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{V}{N}$ (N étant le nombre d'ions contenus dans un cristal de volume V). Il est alors possible de calculer l'énergie d'un atome du cristal E (R), c'est la somme de l'énergie coulombienne E, nuage électronique/noyau et nuage électronique/nuage électronique et de l'énergie cinétique moyenne des électrons (nous négligeons l'énergie d'ionisation qui est un terme constant et ne modifie pas la variation de E (R) en fonction de R, seul point qui nous intéresse ici). Nous obtenons [183] :

$$E_1 \simeq -\frac{9}{10} \frac{\lambda^2 e^2}{R}$$

$$E_2 \simeq \frac{\hbar^2}{m} \frac{\lambda^{5/3}}{R^2}$$

$$\text{Donc} \quad E(R) \simeq -\frac{9}{10}\,\lambda^2 e^2 \frac{1}{R} + \frac{\hbar^2}{m}\,\lambda^{5/3}\,\frac{1}{R^2} \qquad \text{(IV.1)}$$

L'énergie de l'atome E (R), somme de l'énergie électrostatique attractive et de l'énergie cinétique répulsive passe par un minimum pour le rayon d'équilibre R_o tel que

$$dE/dR = 0$$

$$\text{Soit} \quad R_o \simeq \frac{2\hbar^2}{m c^2}\,\lambda^{-1/3} \qquad \text{(IV.2)}$$

L'expression (IV.3) permet de relier la variation du rayon atomique dR_o à une variation du nombre d'électrons de valence $d\lambda$:

$$\frac{dR_o}{R_o} = -\frac{1}{3}\,\frac{d\lambda}{\lambda} \qquad \text{(IV.3)}$$

La valence λ peut être fonction de la température et de la pression (exemple de la promotion 4 f $\longrightarrow$ 5 d dans le cérium).

Le rayon atomique doit donc diminuer quand la valence augmente. Nous pouvons vérifier ce modèle en l'appliquant aux diverses périodes du tableau de MENDELEEV.

Nous allons examiner les variations du rayon atomique en fonction du nombre de charges λ que nous assimilerons au nombre d'électrons externes (s + p) ou (s + d) autour du noyau. Nous utiliserons par conséquent la relation (IV.2) sous la forme suivante :

$$R_o = R_1\,\lambda^{-1/3} \qquad \text{(IV.4)}$$

R_1 représente le rayon atomique de l'élément monovalent figurant en début de période.

II. Résultats.

Nous avons appliqué la relation (IV.4) à la 3ème, 4ème, 5ème et 6ème période du tableau de MENDELEEV. Nous constatons qu'en passant successivement d'un élément à l'autre, c'est-à-dire en augmentant le nombre d'électrons externes d'une unité, le rayon atomique décroît avec une bonne approximation suivant une loi en $\lambda^{-1/3}$.

Les tableaux XXII et XXIII comparent les valeurs calculées du rayon atomique à celles déterminées expérimentalement [184] [185]. La figure 30 correspondant à la variation du rayon atomique des éléments de la 4ème période, visualise très bien nos résultats.

On remarquera toutefois que l'écart entre nos valeurs calculées et celles déterminées expérimentalement, augmente à partir de $\lambda = 8$. Ceci n'est pas étonnant puisque au-delà d'une telle valeur, il est déraisonnable de parler d'électrons entièrement libres.

III. Variations du rayon atomique des lanthanides.

Ces éléments sont caractérisés par la présence d'électrons 4 f autour du noyau, ceux-ci sont susceptibles de modifier le rayon atomique de l'atome par effet d'écran. A titre d'exemple, le lanthane qui n'a pas d'électrons f, de valence 3, a un rayon atomique supérieur à celui du lutétium de même valence et qui possède 14 électrons f :

$$R_{La} = 1,87 \text{ Å} \quad ; \quad R_{Lu} = 1,73 \text{ Å} .$$

Nous avons tenté d'étudier l'effet de cette présence d'électrons f sur les variations du rayon atomique des lanthanides susceptibles de présenter des valences de valeurs différentes.

Nous avons établi, figure 31, un abaque qui permet de déterminer le rayon atomique d'une terre rare en fonction de sa valence et du nombre d'électrons f. Ce type d'abaque est à rapprocher de celui construit par ZACHARIASEN et Mc WHAN [186][187] pour les actinides. Nous nous sommes basés à la fois sur des valeurs expérimentales et des valeurs calculées à partir de la relation (IV.4).

Nous vérifions bien au moyen de l'abaque une valeur du rayon atomique de 1,66 Å pour le cérium tétravalent [69] (phase α ' c.f.c) et une valence de 3,1 à température ambiante (R_{exp} = 1,825 Å). Nous constatons également que le lanthane peut avoir une valence inférieure à 3.

En conclusion, ce modèle de l'électron libre rend bien compte des variations du rayon atomique pour les sept premiers éléments de chaque période du tableau pour lesquels les électrons sont presque libres. De plus, l'abaque établi pour les lanthanides permet d'obtenir le rayon atomique de ces éléments en fonction du nombre d'électrons de valence λ et du nombre d'électrons f.

ANNEXE V

MESURE DES CONSTANTES ELASTIQUES DANS LES PHASES CUBIQUES CENTREES.

I. Constantes élastiques dans les métaux Zrβ , Tiβ , Uγ .

Les méthodes expérimentales ont été décrites par BOUCHET [188] et PADEL [189] ; elles sont au nombre de deux :

La première consiste en la mesure de la fréquence de résonance longitudinale d'un barreau cylindrique en fonction de la température qui permet de déterminer la variation du module d'YOUNG E :

$$E = \frac{\rho}{K_n} \left(\frac{2 l f_n}{n}\right)^2 (1 - \alpha T) \qquad (V.1)$$

avec :

- l longueur du barreau à 20 °C
- ρ densité de l'échantillon à 20 °C
- K_n coefficient égal à 1 dans les conditions expérimentales,
- f_n fréquence de résonance longitudinale correspondant à l'harmonique d'ordre n,
- α coefficient moyen de dilatation linéaire.

La seconde méthode est la mesure des vitesses longitudinales V_L et transversales V_T du son dans l'échantillon par la méthode des échos.

Les formules suivantes permettent de calculer les différentes grandeurs élastiques :

$$\sigma = \frac{0,5\, V_L^2 - V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \qquad E = 2\rho\,(1+\sigma)\, V_T^2 \qquad (V.2)$$

$$\mu = \frac{E}{2\,(1+\sigma)} \qquad \chi_T = \frac{3\,(1-2\sigma)}{E}$$

où χ_T est la compressibilité isotherme

σ le coefficient de POISSON.

Ces mesures ont été effectuées à notre demande sur nos matériaux par MM. PADEL, GUERIN et GROFF à Fontenay-aux-Roses. Les résultats expérimentaux sont reportés dans les figures 32, 33, 34.

A partir des vitesses du son, et des constantes élastiques, il est possible de calculer les constantes physiques suivantes :

- la température de DEBYE θ_D

$$\theta_D = \frac{h}{k}\left[\frac{9}{4\pi V\left(\frac{1}{V_L^3} + \frac{2}{V_T^3}\right)}\right]^{1/3} \qquad (V.3)$$

h constante de PLANCK

k constante de BOLTZMANN

V volume de l'atome-gramme.

- la constante de GRUNEISEN $\Phi = \frac{\alpha . N . V}{\chi_T . C_v}$ (V.4)

La formule (V.3) n'est valable en toute rigueur qu'au zéro absolu et les valeurs de θ_D des phases de haute température sont imprécises. Il est alors possible de calculer θ_D par la loi de LINDEMANN :

$$\nu_E = K \sqrt{\frac{T_f}{M V^{2/3}}} \quad (\text{avec } \nu_E = \frac{4}{3} \nu_D) \qquad (V.5)$$

où ν_E est la fréquence de vibration du réseau,

ν_D est la fréquence de DEBYE.

Le tableau XXIV rassemble les diverses constantes physiques de l'uranium, du titane et du zirconium.

II. Constantes élastiques dans le lanthane.

La détermination des constantes élastiques dans les terres rares pose de nombreux problèmes expérimentaux. L'appareillage a été mis au point à notre intention par Melle TERRAZ à Bruyères-le-Chatel. Nous avons utilisé la méthode des échos. Le lanthane étant très compressible, il a fallu travailler sous atmosphère contrôlée d'hélium, la pression appliquée sur les palpeurs étant pratiquement nulle.

Les ultra-sons s'atténuent très fortement à haute température, cet inconvénient rend les mesures très délicates.

Les résultats obtenus dans le lanthane sont donnés dans le tableau XXV (fig. 35). Les changements de module élastique E à 310 °C et 840 °C correspondent aux changements de phases dans le lanthane ($T_t^{\alpha \rightarrow \beta}$ = 310 °C et $T_t^{\beta \rightarrow \gamma}$ = 868 °C). Pour une température inférieure à 310 °C, le lanthane est biphasé comme le montre la micrographie obtenue par attaque chimique

(solution d'acide nitrique à 5 %) (fig. 36), la phase blanche est de structure hexagonale double (dhcp) et la phase grise est la phase cubique à faces centrées (c.f.c).

Il en résulte que les mesures faites à l'ambiante sur les terres rares reflètent les caractéristiques élastiques du métal biphasé (tableau XXVI).

Nous en déduisons dans la phase γ cubique centrée les paramètres élastiques suivants :

à 880 °C $\sigma = 0,214$

$\mu = 1,17 \times 10^{-11}$ dynes/cm^2

$\Theta = + 0,52$

$E = 2,84 \times 10^{-11}$ dynes/cm^2

$\chi_T = 6,04 \times 10^{+12}$ cm^2/dyne.

III. Conclusion.

Les valeurs de la constante de GRUNEISEN sont généralement très faibles dans les phases cubiques centrées anormales du point de vue de la diffusion. Alors que Θ est voisin de 2 pour la plupart des métaux, il est égal à 0,46 dans le plutonium ε et à 0,52 dans le lanthane γ. En outre les compressibilités sont grandes et se rapprochent de celles mesurées dans les liquides ou les métaux alcalins. SHEWMON et AARONSON [190] ont tenté de relier les anomalies de diffusion à des anomalies élastiques, la vérification directe de leur hypothèse n'a pas abouti [191].

ANNEXE VI

VALENCE DANS LE CERIUM ET LE LANTHANE.

I. Valence dans le cérium.

La forme du liquidus sous pression présente une allure particulière. De pente négative aux basses pressions, le solidus présente un large minimum vers 30 kbars pour croître ensuite avec la pression. Cet extremum peut être attribué à une variation de densité dans le solide. Pour une pression inférieure à 30 kbars, le cérium solide est moins dense que le liquide, il devient aussi dense dans la région du minimum et normalement plus dense aux fortes pressions. Cette variation de densité est due à une variation de valence de 3,2 à 4 quand on se déplace vers les fortes pressions, conséquence de la disparition du caractère 4 f du cérium. En effet, la ligne $\alpha \longrightarrow \alpha'$ extrapolée coupe le solidus en un point qui correspond au minimum du point de fusion, elle marque la disparition complète du caractère 4 f

$(4 f^{1-\varepsilon} 5 d^{1+\varepsilon} 6 s^2 \longrightarrow 4 f^{o} 5 d^{2} 6 s^{2})$.

Le tableau XXVII récapitule les valences dans les différentes phases allotropiques du cérium compte tenu des éléments du chapitre IV.2.3.2. Il faut surtout considérer les variations relatives de cette valence car les valeurs citées dans ce tableau peuvent être contestées.

II. Métaux à pente du liquidus faible ou négative.

Les métaux présentent en général une pente de liquidus positive c'est-à-dire une augmentation de volume à la transformation solide-liquide (en moyenne de 4 % du volume atomique). Il existe quelques métaux qui se caractérisent par un changement de volume négatif ou très faible. Un premier groupe comprend les éléments suivants : Ga, Si, Ge, Bi et Sb dont les entropies de fusion ΔS_f sont élevées (4,5 à 7 ue). Un deuxième groupe rassemble les éléments : La, Ce, Pr, Nd, Pu, U, Np dont la pente du liquidus est plus faible en valeur absolue et dont l'entropie de fusion est moins élevée ($\Delta S_f < 1,5$ ue). Il faut remarquer que les métaux cubiques centrés possèdent une entropie de fusion faible vis-à-vis , par exemple, de celle des métaux cubiques faces centrées ($\Delta S_f^{cc} \approx 1,7$ ue $< \Delta S_f^{cfc} \sim 2,3$ ue) [192].

Dans le premier groupe des semi-métaux, on pense qu'il y a rupture des liaisons semi-métalliques (homopolaires) à la fusion avec formation dans l'état liquide d'atomes à symétrie plus sphérique donc augmentation de la densité. Il y a en quelque sorte passage de la liaison covalente dirigée à la liaison métallique. Cette rupture de liaisons entraîne une augmentation de l'entropie de fusion.

Dans le second groupe, il est suggéré, surtout en se basant sur le cas du cérium, qu'il y a promotion d'électrons de la couche f à la couche d (le niveau f étant proche du niveau de FERMI). La densité du liquide est supérieure à celle du solide pour le plutonium et le cérium plus particulièrement, il y a tassement des atomes à la fusion dû à une réduction de leur caractère 4 f.

III. Valence dans le lanthane.

Le lanthane à l'état libre ne possède pas d'électrons f, la pente du liquidus est légèrement positive. Nous avons déjà vu dans le chapitre IV.3.2.2. qu'une petite proportion d'électrons peut passer au niveau f à l'état métallique. Nous allons examiner rapidement les différents modèles électroniques proposés dans ce métal.

Tout d'abord, KONDO [193] et HAMILTON-JENSEN [194] ont suggéré que le niveau 4 f pouvait se rapprocher du niveau de FERMI sous pression pour expliquer la supraconductivité dans le lanthane. Ce premier modèle est maintenant réfuté.

WITTIG et MATTHIAS [195] en se basant sur des résultats de supraconductivité dans le baryum, l'yttrium et le césium (forte variation de la température de transition T_c sous pression comme dans le lanthane) sont favorables à une contribution nulle du caractère f dans le lanthane.

COQBLIN, GALLEANI d'AGLIANO et JULLIEN [83] présentent un modèle en faveur de la présence d'électrons 4 f dans le lanthane. Pour cela, ils se basent sur :

- la forte chaleur spécifique à pression normale (γ = 11,5 mJ/mole $°K^2$ constante liée à la chaleur spécifique électronique),
- la valeur de la susceptibilité magnétique qui varie entre 1,52 et 1,0 x 10^{-4} uem/mole de 4 °K à 300 °K et qui est forte,
- le fait que le coefficient de dilatation à basse température est négatif,
- les expériences faites sur l'ordre magnétique dans des alliages lanthane-terre rare (étude de la variation de la température de NEEL T_N et de la température de CURIE T_C avec la teneur en lanthane) qui peuvent s'analyser en attribuant au lanthane une valence inférieure à 3.

ANNEXE VII

TEMPERATURE DE FUSION DES PHASES α , γ ET δ DU CERIUM.

I. Rappel de la méthode d'ARDELL.

La méthode d'ARDELL [84] permet de calculer les points de fusion théoriques des différentes phases d'un métal polymorphe. Si T_t , T_f^{α} et T_f^{β} sont les températures d'équilibre des transitions $\alpha \longrightarrow \beta$, $\alpha \longrightarrow L$ et $\beta \longrightarrow L$. En utilisant les relations $dG/dT = - S$ et $d(G/T) / d(1/T) = H$, on aboutit à :

$$\int_{T_t}^{T_f^{\alpha}} (S^{\beta} - S^{\alpha})\, dT = \int_{T_f^{\alpha}}^{T_f^{\beta}} (S^{L} - S^{\beta})\, dT \qquad \text{(VII. 1)}$$

$$\text{et} \int_{1/T_f^{\alpha}}^{1/T_t} (H^{\beta} - H^{\alpha})\, d(1/T) = \int_{1/T_f^{\beta}}^{1/T_f^{\alpha}} (H^{L} - H^{\beta})\, d(1/T) \qquad \text{(VII. 2)}$$

où H et S sont respectivement l'enthalpie et l'entropie pour le métal considéré. Une méthode graphique permet de calculer T_f^{α} à partir des courbes $S = f(T)$ et $H = f(1/T)$ compte tenu des équations (VII. 1) et (VII. 2) par mesures d'aires.

II. Calcul des températures de fusion dans le cérium.

Le calcul a été fait pour la phase γ par les deux méthodes :

$$Ce\gamma \begin{cases} H = f(1/T) \longrightarrow T_f^{\gamma} = 1\,043\ °K & \text{(fig. 37)} \\ S = f(T) \longrightarrow T_f^{\gamma} = 1\,051\ °K & \text{(fig. 38)} \end{cases}$$

Nous avons utilisé les données thermodynamiques de SPEDDING, Mc KEOWN et DAANE [196] pour ces calculs.

$$Ce\alpha \qquad H = f(1/T) \longrightarrow T_f^{\alpha} = 1\,069\ °K$$

Les températures de fusion dans le cérium sont donc :

$$T_f^{\alpha} = 1\,069\ °K, \quad T_f^{\gamma} = 1\,047\ °K, \quad T_f^{\delta} = 1\,073\ °K.$$

ANNEXE VIII

DIFFUSION CHIMIQUE.

I. Système plutonium-titane.

I.1. Etablissement du diagramme.

Un certain nombre d'études du système Pu-Ti ont été effectuées par POOLE et MARDON [197] et KUTAITSEV et CHEBOTAREV [198], cependant plusieurs points importants du diagramme restaient imprécis, en particulier l'étendue du domaine de solubilité du plutonium dans le titane en phase β et surtout en phase α.

Cette étude du diagramme pour les fortes teneurs en titane a été faite en utilisant des techniques dilatométriques (fig. 39), et de microanalyse X.

Les limites de solubilité ont été déterminées à partir d'alliages biphasés trempés (fig. 40) et à partir de couples de diffusion en système polyphasé (fig. 41) [199]. Le diagramme de la figure 42 rassemble nos résultats expérimentaux.

I.2. Résultats de diffusion.

Des alliages Ti/15,3 atom.% Pu et Ti/2,0 % atom.% Pu ont permis l'étude de la diffusion chimique du plutonium dans le titane β . Dans le domaine de température de 900 °C à 1 100 °C, nous avons trouvé :

$$\tilde{D}_{15\ \%} = 2{,}3 \times 10^{-3} \exp - \frac{30\,500}{RT}$$

$$\tilde{D}_{2\ \%} = 9{,}4 \times 10^{-4} \exp - \frac{29\,600}{RT}$$

en cm^2/s (fig. 43)

Nous constatons que le coefficient de diffusion chimique varie très peu avec la concentration. L'énergie d'activation et le facteur de fréquence augmentent avec la teneur en plutonium contrairement au point de fusion de la solution solide Pu Ti β .

Dans toutes nos expériences de diffusion dans ce système, nous n'avons observé aucun effet KIRKENDALL et aucune porosité.

Ces résultats se raccordent bien avec les valeurs anormales trouvées en hétérodiffusion à dilution infinie

II. Système lanthane-praséodyme.

L'étude de l'effet KIRKENDALL dans des solutions cubiques centrées est intéressante car elle peut donner des renseignements quant au mécanisme de diffusion : l'apparition de porosités est un argument en faveur d'un processus par lacunes (sursaturation). Dans la série des lanthanides, seuls les systèmes LaPr et La-Nd présentent des solutions solides continues pour une température donnée. Nous avons choisi le système La-Pr car ces deux métaux ont été étudiés du point de vue de

l'autodiffusion. Le couple a été recuit pendant 2 400 s à 902 °C. Les figures 44 a, b et c montrent les courbes concentration-pénétration obtenues ainsi que la micrographie correspondante (l'attaque au nital très poussée ne révèle aucun pore mais de nombreuses inclusions inter et intragranulaires).

L'effet KIRKENDALL observé est très faible (le déplacement des fils par rapport au plan de MATANO est inférieur à 10 μ).

Le coefficient de diffusion chimique $\tilde{D}$ présente un maximum très net pour une concentration de 58 % en poids de lanthane (Tableau XXVIII et fig. 45). En dehors de cette concentration, le coefficient varie peu :

$$\text{à 902 °C} \quad \begin{cases} D_{La}^{Pr} = 2,60 \times 10^{-7}\ cm^2/s \ ; \ D_{La}^{La^*} = 3,10 \times 10^{-7}\ cm^2/s \\ D_{Pr}^{La} = 3,20 \times 10^{-7}\ cm^2/s \ ; \ D_{Pr}^{Pr^*} = 3,06 \times 10^{-7}\ cm^2/s \end{cases}$$

Ces résultats sont très cohérents avec ceux relatifs à l'étude d'autodiffusion obtenus à la même température.

Comme dans le cas des systèmes Pu Ti, Pu Zr [200], l'absence de porosités est compatible avec un mécanisme de diffusion par interstitiels en phase cubique centrée. A l'inverse, DARIEL dans le système lanthane-cérium [34] en phase cubique à faces centrées a observé un effet KIRKENDALL important et l'apparition de porosités, le mécanisme de diffusion est alors lacunaire.

ANNEXE IX

CALCUL DES ENERGIES ET DES VOLUMES DE FORMATION ET DE MIGRATION D'UN DEFAUT DANS LES METAUX.

Les points fondamentaux pour le calcul des énergies et des volumes de formation et de migration d'un défaut dans un cristal sont les suivants :

- le calcul d'un potentiel interatomique bien adapté au cristal,
- le choix d'un volume du cristal dans lequel on puisse tenir compte de la relaxation des atomes autour de leur position d'équilibre dans le réseau,
- enfin le calcul de la redistribution électronique autour de ce défaut.

Le potentiel interatomique est déduit de la théorie des pseudopotentiels, il est en général ajusté à partir des constantes élastiques de la matrice. Il peut être choisi à partir d'un potentiel de type BORN-MAYER, de type MORSE ou même empirique.

Dans la théorie usuelle d'approximation OPW, le potentiel interatomique $E_{int.}$ est la somme de trois termes [201] :

- le potentiel d'attraction des ions internes E_o,
- le potentiel de répulsion localisé entre les couches internes $\sum_i E_i$,
- le potentiel dû aux électrons de valence $\sum_{i \neq j} E_{ij}$, qui écrante les deux premiers termes :

$$E_{int.} = E_o + \sum_i E_i + \sum_{i \neq j} E_{ij}$$

(Dans le cas d'une impureté, un quatrième terme est à ajouter dû à l'écrantage de l'excès de charge du noyau de l'impureté).

Dans tous ces types de potentiels, les calculs d'énergie et de volume sont faits à partir de modèles statiques. Une seule approche, à notre connaissance, a été faite récemment par une théorie dynamique pour déterminer l'effet isotopique E [202], elle confirme les faibles valeurs de ΔK (fraction de l'énergie cinétique perdue par l'atome au cours du saut) dans les métaux cubiques centrés (Na, Fe δ).

Les calculs à partir de potentiels interatomiques classiques ont déjà été faits dans de nombreux métaux : métaux c.f.c [203], et surtout dans les alcalins [204] [205] [206]. Il ressort de la comparaison faite dans le tableau XXIX que dans ces derniers il est nécessaire de tenir compte de la relaxation (les calculs de GERL-TORRENS et ceux de HO concordent bien), l'énergie de relaxation est 25 % de l'énergie de formation totale de la lacune. Un calcul semblable pourrait être envisagé dans les terres rares où les paramètres élastiques vont bientôt être déterminés dans la phase c.c. Il serait également intéressant de tenir compte de la promotion d'électrons de l'atome qui diffuse tant dans son volume atomique que dans son cortège électronique de manière à calculer les énergies de formation et de migration des défauts mis en jeu dans le cas des deux mécanismes proposés : interstitiel activé indirect

et lacune. Dans ce dernier mécanisme, l'énergie de relaxation devrait être une grande partie de l'énergie totale d'activation, cette dernière étant faible.

Nous remarquons également que les énergies de migration de la lacune E_{MV} sont très faibles dans les métaux cubiques centrés (0,1 eV dans les alcalins [204]). Il est fort probable qu'il en est de même dans les Terres Rares.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] A. EINSTEIN, Ann. Physik 17, (1905), 549.

[2] J.R. MANNING in "Diffusion kinetics for Atoms in Crystals", Van Nostrand Company, (1968), 36.

[3] K. COMPAAN, Y. HAVEN, Trans. Faraday Soc., (1958), 54, 1498.

[4] A.D. LECLAIRE, A.B. LIDIARD, Phil. Mag., 1, 8, (1955), 518.

[5] Y. ADDA et J. PHILIBERT "La diffusion dans les Solides", PUF (1966).

[6] S.A. RICE et N.H. NACHTRIEB, J. Chem. Phys., 29, (1958), 467-613.

[7] C. ZENER "Imperfections in Nearly Perfect Crystals" John WILEY (1958), 28.

[8] R.W. KEYES, J. Chem. Phys., 29, (1958), 467.

[9] D. LAZARUS "Diffusion in Body Centered Metals, ASM, (1964), 167 .

[10] A. SEEGER and K.P. CHIK, Phys. Stat. Solidi, 29, (1968), 455.

[11] D.F. HOLCOMB and R.E. NORBERG, Phys. Rev., 98, (1955), 1074.

[12] N.H. NACHTRIEB, E. CATALANO and J.A. WEILL, J. Chem. Phys., 20, (1952), 1185.

[13] A. LODDING, J.N. MUNDY and A. OTT, Phys. Stat. Solidi, 38, (1970), 55.

[14] J. HINO, C. TOMUSUKA and C. WERT, Acta Metall. 5, (1957), 41.

[15] G.A. SHIRN, Acta Metall., 3, (1955), 87.

[16] J.F. MURDOCK, T.S. LUNDY and E.E. STANSBURY, Acta Met., 12, (1964), 1033.

[17] J.I. FEDERER and T.S. LUNDY, Trans. AIME, 227, (1963), 592.

[18] N.E. DE RECA, E. WALSOË and C.M. LIBANATI, Acta Met., 16, (1968), 1297.

[19] F.R. WINSLOW and T.S. LUNDY, Trans. AIME, 233, (1965), 1790.

[20] C.J. MEECHAN, 2nd Nucl. Eng. Sci. Conf., n° 57 NESC7, Am. Soc. Mech. Engrs, (1957).

[21] R.F. PEART, J.P.C.S., 26, (1965), 1853.

[22] T.S. LUNDY, F. WINSLOW, R.E. PAWEL and C.J. Mc HARGUE, Trans. AIME, 233, (1965), 1533.

[23] D.B. LANGMUIR and R.L. EAGER, Phys. Rev., 89, (1953), 911.

[24] R.E. PAWEL and T.S. LUNDY, J.P.C.S., 26, (1965), 937.

[25] J. ASKILL and D.H. TOMLIN, Phil. Mag., 11, (1965), 467.

[26] W. DANNEBERG and E. KRAUTZ, Z. Naturforsh. 169, (1961), 854.

[27] J. ASKILL and D.H. TOMLIN, Phil. Mag., 8, (1963), 997.

[28] W. DANNEBERG, Metall., 15, (1961), 977.

[29] R.L. ANDELIN, J.D. KNIGHT and M. KAHN, Trans. AIME, 233, (1965), 19.

[30] S.J. ROTHMAN, L.T. LLOYD, R. WEIL and A.L. HARKNESS, Trans. AIME, 218, (1960), 605.

[31] D. GRAHAM and D.H. TOMLIN, PhiL. Mag., 8, (1963), 1581.

[32] J.A. CORNET, Thèse Orsay (1970).

[33] A. LANGUILLE, M.P. DARIEL, D. CALAIS et B. COQBLIN, Rev. de Met. à paraître

[34] M.P. DARIEL, Thèse Hafffa (1968).

[35] R.F. PEART and J. ASKILL, Phys. Stat. Solidi, 23, (1967), 263.

[36] G.M. NEUMANN, Diffusion Processes, vol. 1, (1971), 329.

[37] J.N. MUNDY, Phys. Rev. B, 3, (1971), 2431.

[38] J.N. MUNDY, T. MILLER and R.J. PORTE, Phys. Rev. B, 3, (1971), 2445

[39] M.D. FEIT, Phil. Mag. 25, 4, (1972), 769.

[40] J. WORSTER, R.C. BROWN, N.H. MARCH, Rc. PERRIN and R. BULLOUGH "Diffusion Processes" Vol. 1 (1971) (GORDON and BREACH).

[41] R.V. HESKETH, Phil. Mag. 24, 191, (1971), 1233.

[42] R. FEDER et H.P. CHARBNAU, Phys. Rev., 149, (1966), 464.

[43] G.A. SULLIVAN et J.W. WEYMOUTH, Phys Let. 9, 2, (1964).

[44] D. LAZARUS "Diffusion in Body Centered Cubic Metals", ASM (1964), 155.

[45] E. HART, Acta Met. 5, (1957), 597.

[46] G.V. KIDSON, Canad. J. Phys. 41, (1963), 1564.

[47] J.A. CORNET, J.P.C.S. 32, (1971), 1489.

[48] H. SEEGER and H. MEHRER, Phys. Stat. Sol., 29, (1968), 231.

[49] P. WYNBLATT, J.P.C.S., 32, (1971), 15.

[50] Y. ADDA et J. PHILIBERT, "La diffusion dans les Solides", P.U.F., 237

[51] M. BENDAZZOLI, M. BEYELER, Note CEA 531, (1965)

[52] F. MAURICE, M. BEYELER, Colloque on Electron Probe Microanalysis, Londres (1967)

[53] F. BIRCH, Rev. Sci. Instr., 10, (1939), 137.

[54] F.P. BUNDY, J. App. Phys., 32, (1961), 483.

[55] D. LAZARUS, R.N. JEFFERY, and J.D. WEISS, 19, 10, (1971), 371.

[56] P.W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. Arts. Sci., 81, (1952), 165.

[57] P.L. GRUZIN, Dokl. Akad. Nauk, 86, (1952), 28.

[58] C. MATANO, Japan J. Physics, 8, (1939), 109.

[59] J.F. CORNET, Rapport C.E.A. R.4369, (1972)

[60] A. JAYARAMAN, Phys. Rev. 137 A, (1965), 179.

[61] E. FRANCESCHI and G.L. OLCESE, Phys. Rev. Lett. 22, (1969), 1299.

[62] R. Mac PHERSON, D. WOHLLEBEN, M.B. MARPLE and G.E. EVERETT, Phys. Rev. Lett. 26 (1971), 20.

[63] K.A. GSCHNEIDNER Jr. Rare Earth Alloys, D. VAN NOSTRAND Company, New Jersey, USA.

[64] R. PASCARD, Nouveau traité de Chimie Minérale, MASSON et Cie, Paris, Tome XV, 3, (1962), 52.

[65] F.H. SPEDDING, J.J. Mac KEOWN, A.H. DAANE, J. of Phys. Chem., 64, (1960), 289.

[66] L.J. WITTENBERG, D. OFTE, W.G. ROHR, 3nd Conf. on Rare Earth Research, Floride (1962), 257.

[67] K.A. GSCHNEIDNER Jr. et R. SMOLUCKOWSKI, J. Less Common Metals 5, (1963), 374.

[68] E. KING, J.A. LEE, Z.R. HARRIS et T.F. SMITH, Phys. Rev. B 1-4, I, (1970), 1380.

[69] C.F. RATTO, B. COQBLIN, E. GALLEANI d'AGLIANO Adv. Phys., 18, (1969), 492.

[70] J. WITTIG, Phys. Rev. Lett. 21, (1968), 1250.

[71] R.I. BEECROFT et C.A. SWENSON, J.P.C.S., 15, (1960), 234.

[72] E.G. PONIATOVSKII, Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 120, (1958), 1021.

[73] Y.A. ROCHER, Advances in Physics, 11, (1962), 233.

[74] S. ARAJS et R.V. COLVIN, Rare Earth Research, Ed. E.V. KLEBER, Mc. MILLAN, New York (1961).

[75] M.P. DARIEL, D. DAYAN, A. LANGUILLE, Phys. Rev. B. 4, 12, (1971), 4343.

[76] S.A. RICE and N.H. NACHTRIEB, J. Chem. Phys., 31, (1959), 135.

[77] M. BEYELER, Thèse Paris (1968).

[78] G. MARTIN, D.A. BLACKBURN et Y. ADDA, Phys. Stat. Solidi, 23, (1967), 233.

[79] G. KIDSON in "Diffusion in Body Centered Cubic Metals", ASM, (1964), 340.

[80] G. KIDSON et Mc. GURN, Can. J. Phys., 39, (1961), 1146.

[81] Y. QUERE "Défauts ponctuels dans les métaux" MASSON et Cie,Paris (1967), 13-41.

[82] M. TAKATA et S. OSHIDA, Journal of Physical Society of Japon, 30, 6, (1971)

[83] B. COQBLIN, E. GALLEANI d'AGLIANO and R. JULLIEN, Conference of Superconductivity in d and f bands Metals - Rochester (Oct. 1971).

[84] A.J. ARDELL, Acta Met. 11, (1963), 591.

[85] A.I. AKIMOV and Y.A.A. KRAFTMAKER, Phys. Stat. Sol. 42, K 41, (1970).

[86] J.J. PALTENGHI and J. ZAHND, Helv. Phys. Acta, 41, (1968), 61.

[87] M. FROMONT, A. LANGUILLE, et D. CALAIS, J.P.C.S., à paraître.

[88] F.H. SPEDDING and K. SHIBA, J. of Chem. Phys. 57, 2, (1972), 612.

[89] D. LAZARUS, Phys. Rev. 93, (1954), 973.

[90] A.D. LECLAIRE, Phil. Mag., 7, (1962), 141.

[91] G.V. KIDSON "Diffusion in Body Centered Cubic Metals", ASM, (1964), 329.

[92] M.P. DARIEL, D. DAYAN, D. CALAIS, Phys. Stat. Sol. A, 10, (1972), 113.

[93] W. SEITH and A. KEIL, Physik Chem. 22, (1933), 350.

[94] B.F. DYSON, J. Appl. Phys., 37, (1966), 2375).

[95] F.C. FRANK and D. TURNBULL, Phys. Rev. 104, (1956), 617.

[96] G. HÄGG, Z. Phys. Chem., 8 B, (1930), 445.

[97] B.G. GIESSEN, R. RAY, S.H. HAHN, Phys. Rev. Lett., 26, (1971), 509.

[98] P.A. FLINN, U. GONSER, R.W. GRANT and R.M. HOUSELY, Phys. Rev, 157, (1967), 530 .

[99] J.H. CONDIT and D. BESHERS, Trans. AIME, 239, (1967), 680.

[100] Y. ADDA et J. PHILIBERT, "La diffusion dans les Solides", P.U.F., (1966), 1138.

[101] B. OKKERSE, Acta Met. 2, (1954), 551.

[102] H.A. RESING and N.H. NACHTRIEB, J.P.C.S. 21, (1961), 40.

[103] J. HUDSON and R. HOFFMAN, Trans AIME 221, (1961), 221.

[104] H.A. RESING, N.H. NACHTRIEB, J. Phys. Chem. Solids, 21, (1961), 40.

[105] J.W. MILLER, Phys. Rev., 181, (1969), 181.

[106] B.F. DYSON, T.R. ANTHONY and D. TURNBULL, J. Appl. Phys., 37, (1966), 2370.

[107] J.A. WEYLAND, D.L. DECKER, H.B. VANFLEET, Phys. Rev. B 4, 12, (1971), 4225.

[108] C. HERZIG, T. HEUMANN and D. WOLTER, Z. Naturforsch. 26 a, (1971), 1477.

[109] G.V. KIDSON, Phil. Mag. 13, (1966), 247.

[110] C.T. CANDLAND, D.L. DECKER, H.B. VANFLEET, Phys. Rev. B, 5, 6, -(1971), 2085.

[111] G.W. POWEL and J.D. BRAUN, Trans. AIME 230, (1960), 694.

[112] A. OTT, Bull. Amer. Phys. Soc., 15, (1970), 390.

[113] T.R. ANTHONY and D. TURNBULL, Phys. Rev., 151, (1966), 495.

[114] A. OTT, Phys. Stat. Sol. (b), 43, (1971), 213.

[115] J.D. MEAKIN and E. KLOKHOLM, Trans. AIME, 218, (1960), 463.

[116] K.L. DEVRIES, G.S. BAKER and P. GIBBS, Bull. Am. Phys. Soc., 6, (1961), 164.

[117] B.F. DYSON, J. Appl. Phys. 37, (1966), 2375

[118] B.F. DYSON, T.R. ANTHONY and D. TURNBULL, Journal Appl. Phys. 38, (1967), 3408.

[119] D. BERGNER and W. LANGE, Phys. Stat. Sol. 18, (1966), 67.

[120] J.E. HILLIARD, B.L. AVERBACH, M. COHEN, Acta Met., 7, (1959), 86.

[121] M.S. ANAND, S.P. MURARKA, R.P. AGARWALA, J. Appl. Phys., 35, 4, (1964), 1339.

[122] R.I. HIRANO, R.P. AGARWALA, M. COHEN, Acta Met., 10, 9, (1962), 857.

[123] R.P. AGARWALA, S.P. MURARKA, M.S. ANAND, Acta Met., 12, (1964), 871.

[124] T.S. LUNDY, J.F. MURDOCK, J. App. Phys. 33, (1962), 1671.

[125] A. OTT, J.N. MUNDY, L. LÖWENBERG, and A. LODDING, Z. Naturforsch. 23 a, (1968), 771.

[126] A. OTT, J. Appl. Phys. 40, (1969), 2395.

[127] A. OTT and A. NORDENOTT, Z. Naturforsch, 23 a, (1968), 1683

[128] A. OTT, Z. Naturforsch., 23 a, (1968), 2126.

[129] A. OTT and A. LODDING, and D. LAZARUS, Phys. Review, 188, 3, (1969), 1088.

[130] J.N. MUNDY, L.W. BARR and F.A. SMITH, Phil. Mag. 14, (1966), 785.

[131] N.H. NACHTRIEB, J.A. WEIL, E. CATALANO and A.W. LAWSON, J. Chem. Phys. 20, (1952), 1189.

[132] L.W. BARR, "Diffusion Processes", Vol. 1, GORDON and BREACH (1970).

[133] A.I. NAUMOV, Sov. Phys. Sol. State, 6, (1964), 2517.

[134] R.A. HUITSCH and R.G. BARNES, Phys. Rev. 125, (1961), 1832.

[135] T.R. ANTHONY, B.F. DYSON and D. TURNBULL, J. App. Phys. 39 (1968), 1391.

[136] S.T. ROTHMAN and N.L. PETERSON, Diffusion in Body Centered Cubic Metals, ASM (1964), 183.

[137] F. LATAILLADE, Thèse Orsay, (1970).

[138] F. DYMENT and C.M. LIBANATI, Acta Met., 11, (1963), 1263.

[139] G.M. HOOD and R.J. SCHULTZ, Phil. Mag. 26, 2, (1972), 329.

[140] J.F. MURDOCK, T.S. LUNDY and E.E. STANSBURY Acta Met. 12, (1964), 1033.

[141] J. ASKILL, Phys. Stat. Sol. (b), 43, K1, (1971).

[142] A.J. MORTLOCK and D.H. TOMLIN, Proc. Phys. Soc. B 69, (1956), 248.

[143] R.F. PEART and D.H. TOMLIN, Acta Met. 10, (1962), 123.

[144] O. CALONI, A. FERRARI, P.M. STROCCHI, Electrochim. Metal. IV 1, (1969), 45.

[145] G.B. GIBBS, D. GRAHAM, D.H. TOMLIN, Philosophical Magazine 8, 92, (1963), 1269.

[146] J. ASKILL and G.B. GIBBS, Phys. Stat. Sol. 11, (1965), 557.

[147] J. ASKILL, T.S. LUNDY, J. Metals, 17, (1965), 1054.

[148] Y. ADDA and J. PHILIBERT, Comptes-rendus de la Rev. Met. 247, (1958), 80.

[149] R.J. WASILEWSKI and G.L. KEHL, Metallurgica 50, (1954), 225.

[150] F.C. WAGNER, E.J. BUCUR and M.A. STEINBERG, Trans. ASM, 48, (1956), 742.

[151] R.J. WASILEWSKI and G.L. KEHL, J. Inst. of Metals, 83, (1954), 94.

[152] S.S. MOZHAEV and L.F. SOKIRYANSKII Mobility of atoms crystal lattice, TT 70.50.029, (1970), 83.

[153] P.L. GRUZIN, V.S. EMELYANOV, C.G. RYABOVA and G.B. FEDOROV, 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 19, (1958), 187.

[154] G.M. HOOD, Diffusion Processes. GORDON and BREACH - London, (1970), 361.

[155] M.C. NAIK and R.P. AGARWALA, Proc. of Nuclear and Radiation Chemistry Symposium, India, (1966), 282.

[156] M.C. NAIK and R.P. AGARWALA, Acta Met. 15, (1967), 1521.

[157] R.P. AGARWALA, S.P. MURARKA, M.S. ANAND, Trans. AIME 233, (1965), 986.

[158] R.P. AGARWALA and A.R. PAUL, Proc. of Nuclear and Radiation Chemistry Symposium, Poona (1967).

[159] E.V. BORISOV, Yu.G. GODIN, P.L. GRUZIN, A.I. EVSTYUKIN, V.S. EMELYANOV, Conférence sur l'utilisation des isotopes, Moscou AIV, (1958), 291.

[160] G.V. KIDSON and J.F. Mc. GURN, Can. J. Phys. 39, (1961), 1147.

[161] L.V. PAVLINOV, Fizika Metall. 24, (1967), 272.

[162] G.B. FEDOROV and F.I. ZHOMOV, Met. Metalloved Chistykh Metal Sb. Nauchn. Rabot. 3, (1961), 193.

[163] M.P. DARIEL, G. EREZ, G.M.J. SCHMIDT, Philosophical Mag., 19, 161, (1969), 1053.

[164] C. CHARISSOUX, G. MARBACH, Communication personnelle.

[165] M. P. DARIEL, Communication personnelle.

[166] M.P. DARIEL, J. Appl. Phys. (à paraître).

[167] M.P. DARIEL, Phil. Mag., 22, (1970), 563.

[168] T.R. ANTHONY, J.W. MILLER and D. TURNBULL, Scripta Metall., 3, (1969), 183.

[169] J. COMBRONDE et G. BREBEC, Acta Met., 20, (1972), 37.

[170] G.V. KIDSON, Proc. Int. Conf. Gatlinurg, Tenn. ASM (1964), 329.

[171] R.N. JEFFERY et D. LAZARUS, Journal of Applied Physics, 41, 3186 (1970)

[172] H. MEHRER and A. SEEGER, Crystal Lattice Defects 3, 1-12 (1972).

[173] F.H. SPEDDING, J.J. HANAK and A.H. DAANE, J. Less Common Metals, 3, (1961) 110-124.

[174] A. LANGUILLE, C. REMY et D. CALAIS, J. Nucl. Mat., 37, (1970), 139.

[175] F. de KEROULAS, Thèse Paris (1967)

[176] J.F. CORNET, Thèse Lyon (1970)

[177] M. DUPUY, Thèse Orsay (1967)

[178] M.A. BETHE, Ann. Physik., 5, (1940), 325.

[179] G.D. ARCHARD, J. of Applied Physics, 32, (1961), 1505.

[180] KULENKAMPFF H. et W. SPYRA, Z. für Physik, 137, (1954), 416.

[181] PHILIBERT, Métaux, Corrosion, Industries, n° 465, p. 157 ; n° 466, p. 216 ; n° 469, p. 325 (1964).

[182] J. HENOC, Document PEC n° 61, CNET, (1970).

[183] A. LEFORT, Thèse Poitiers, (1972) (à paraître)

[184] W. HUME - ROTHERY, The Structure of Metals and Alloys, The Institute of Metals, London (1945).

[185] K.A. GSCHNEIDER, Properties of Rare Earth and Alloys.

[186] W.H. ZACHARIASEN, The metal plutonium, p. 105, The University of Chicago Press.

[187] Mc WHAN, Thèse Berkeley (Mai 1961), UCRL 9695.

[188] J.M. BOUCHET, Thèse Orsay (1967).

[189] C. PADEL, Thèse Orsay (1968).

[190] P.G. SHEWMON, H.I. AARONSON, Acta Metall., 15, (1967), 385.

[191] E.S. FISHER, Argonne National Laboratory, Communication personnelle.

[192] L.J. WITTENBERG and R. DEWITT, Journal of Chem. Phys., 56, 9, (1972), 4526.

[193] J. KONDO, Progr. Theoret. Phys., (Kyoto), 29, (1963), 1

[194] D.C. HAMILTON and M.A. JENSEN, Phys. Rev. Lett., 11, (1963), 205.

[195] J. WITTIG and B.T. MATTHIAS, Phys. Rev. Lett., 22, (1969), 634.

[196] F.H. SPEDDING, J.J. Mc KEOWN and A.H. DAANE Journal of Physical Chemistry, 64, 3, (1960), 289.

[197] D.M. POOLE and P.G. MARDON, "Plutonium 1960", p. 267, (1961), London (Cleaver Hume).

[198] V.I. KUTAITSOV, N.T. CHEBOTAREV, I.G. LEBEDEV, M.A. ANDRIANOV, V.N. KONEV and T.S. MENSHIKOVA in "Plutonium 65", A.E. KAY and M.B. WALDRON.

[199] A. LANGUILLE, Mem. Scient. Rev. Met. LXVIII, 6, (1971), 435.

[200] C. REMY, Thèse Orsay (1968).

[201] J. FRIEDEL in "Vacancies and interstials in Metals", North Holland, AMSTERDAM, (1969), 787.

[202] B.N. NAHARI ACHAR, Phys. Rev. B, 2, 10, (1970), 3848.

[203] A.R. DUCHARME and H.T. WEAVER, Phys. Rev. B, 5, 2, (1972), 930.

[204] M. GERL et F. TORRENS, C.R. Acad. Sc. Paris, 269, (1969), 201.

[205] P.S. HO, Phys. Rev. B, 3, 12, (1971), 4035.

[206] A.R. DUCHARME and H.T. WEAVER, Sol. State. Com. 9, (1971), 741.

[207] C. AFFORTIT, Thèse Orsay (1970).

Manuscrit reçu le 20 juin 1973

Colonne	Elément	D_1 en cm^2/s	Q_1 en kcal/mole	D_2 en cm^2/s	Q_2 en kcal/mole	T_f en °K	$Q_{th} = 34\ T_f$ en kcal/mole	T_1 en °K	T_2 en °K	Références
Ia	Li	0,39	13,49			453	15,40	343	443	[11]
	Na	0,242	10,45			370,8	12,60	273	367	[12]
	K	0,16	9,36			336,5	11,46	223	333	[13]
	Rb	0,23	9,40			311,8	10,60	250	311	[14]
IIIb	Tl	0,7	20,0			576,0	19,58	508	548	[15]
IVa	Ti	$3,58 \times 10^{-4}$	31,2	1,09	60,0	1 943	66,06	1 173	1 873	[16]
	Zr	$2,52 \times 10^{-4}$	30,7	0,37	61,6	2 133	72,52	1 173	2 023	[17]
	Hf	$1,2 \times 10^{-3}$	38,7	0,33	68,4	2 493	84,76	2 073	2 473	[18] [19]
	Th	10^5	99,0			2 123	72,18	1 723	1 823	[20]
Va	V	0,39	73,82	194	94,9	2 133	72,52	1 153	2 133	[21]
	Nb	0,47	95,1	200	125,1	2 731	92,85	1 173	2 673	[22]
	Ta	0,10	99,1	16,3	132,6	3 253	110,60	1 473	3 073	[23] [24]
VIa	Cr	0,2	73,7			2 148	73,03	1 273	1 773	[25]
	Mo	$3,06 \times 10^{-2}$	89,75	63	131,1	2 890	98,26	2 073	2 773	[26] [27]
	W	$4,64 \times 10^{-2}$	113,8	223	167,6	3 653	124,20	2 273	3 573	[28] [29]
	U	$2,0 \times 10^{-3}$	28,5			1 403	47,70	1 053	1 353	[30]
VIIa	Fe	1,2	55,8			1 810	61,54	1 673	1 788	[31]
	Pu	3×10^{-3}	15,7			913	31,04	773	910	[32]
IIIa	Ce	7×10^{-3}	20,5			1 077	36,62	1 000	1 073	[33]
	Pr	87×10^{-3}	29,4			1 208	41,07	1 050	1 200	[34]
	La	0,11	29,9			1 193	40,56	1 143	1 183	

TABLEAU I

TABLEAU II

Analyse des impuretés dans les terres rares

Elément	Ag	Al	As	Au	B	Ba	Bi	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Ge	Hf
La	10	310	< 0,05	< 1	1	< 2	0,3	70	7	7	210	75	10	< 0,1	1
Ce	< 1	< 10	< 0,2	< 1	< 2	1	1	< 30	< 5	< 10	< 10	35	< 5	< 0,1	< 0,1
Pr	< 0,5	15	< 3	< 0,05	0,1	< 0,05	< 0,1	70	2	25	1400	20	5	10	< 0,1

Elément	In	Ir	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Os	P	Pb	Pt	Re	Rh
La	1	15	2	0,3	3	5	1	4	10	3	0,5	15	7	1	60
Ce	< 1	< 3	3	2	< 5	4	< 5	5	< 20	2	0,2	< 10	< 0,1	< 0,5	< 0,05
Pr	< 2	< 0,05	50	< 0,1	30	3	< 0,2	40	15	< 0,05	0,5	200	< 0,1	< 0,05	< 0,05

Elément	Sc	Se	So	Sr	Ti	V	W	Y	Zn	Zr		O_2	H_2	N_2	
La	5	< 1	110	2	7	6	< 1	35	1	50		65	35	35	
Ce	< 1	< 0,05	100	1	< 10	< 0,01	< 1	< 5	< 30	< 1		136	10	5	
Pr	< 1	< 0,05	100	< 0,05	< 1	< 0,1	< 0,1	15	< 2	< 1		42	60	45	

Elément Métal	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb
La	-	60	30	30	2	3	110	10	75	6	6	14
Ce	20	-	40	80	2	5	10	10	50	10	8	3
Pr	400	200	-	110	< 0,1	40	50	60	50	30	15	5

Impuretés / Métal	Métalliques	Terres rares	Métalloïdiques	Total
La	1 049	346	135	1 530
Ce	308	241	151	700
Pr	2 003	961	147	3 110

Be < 0,01 Nb, Th, U < 0,05 Pd, Cd, Mg, Ru, Sn, Sb, Tm < 0,1
dans tous les échantillons.

TABLEAU III

Analyses des métaux purs

Analyse du titane (pureté MARZ Grade)			
Impureté	Pourcentage (p.p.m.)	Impureté	Pourcentage (p.p.m.)
C	78	Mo	< 5
H	4	Na	-
O	63	Nb	< 6
N	6	Pb	< 0,03
Ag	0,1	Pd	< 0,15
Al	15	Pt	< 0,04
Bi	< 0,02	Rh	0,05
Ca	0,08	S	1,5
Cd	< 0,4	Si	3,5
Co	0,4	Sn	5
Cr	25	Ta	< 0,04
Cu	8	V	
Fe	50	W	< 0,04
Hf	12	Zn	< 0,25
K	0,08	Zr	20
Mg	< 15		
Mn	1,2		

Analyse du plutonium (Lot 76)							
Impuretés	Al	Ag	B	Cr	Cu	Fe	Mg
Pourcentage (p.p.m.)	10	1	1	15	9	100	5
Impuretés	Mn	Mo	Ni	Pb	Si	Zn	Ca
Pourcentage (p.p.m.)	12	50	15	10	22	50	100

TABLEAU IV

Coefficient d'autodiffusion dans le Ce δ .

Température °C	D_G (cm^2 / s)	D_S (cm^2/s)	$\frac{\Delta D}{D}$ (%)
745	$3,34 \times 10^{-7}$	$3,46 \times 10^{-7}$	4
755	$3,78 \times 10^{-7}$	$3,58 \times 10^{-7}$	5
766	$3,83 \times 10^{-7}$	$3,90 \times 10^{-7}$	2
782	$4,65 \times 10^{-7}$	$4,58 \times 10^{-7}$	2
791	$5,16 \times 10^{-7}$	$5,04 \times 10^{-7}$	2

TABLEAU V

	ΔH (0) cal/mole	D $cm^2/^o s$	ΔS cal/mole/°C	ΔG cal/mole
Ce γ cfc DARIEL	36 700	0,55	9,1	26 900
Ce δ cc AUTEUR	20 300	7×10^{-3}	1,7	18 500
Ce δ cc DARIEL	20 900	$8,5 \times 10^{-3}$	1,8	19 000

T °C	P en kbar	t en s	D non corrigé en $cm^2/s \times 10^7$	D corrigé en $cm^2/s \times 10^7$	$\Delta V_p = RT \frac{(\partial \text{Log } D)}{\partial P}$
730 °C	0,1	2 100 ± 30	2,29	2,33 ± 0,35	- 1,74 cm^3/mole
	1,75	2 100 ± 20	2,39	2,43 ± 0,33	
	4,0	2 100 ± 20	2,50	2,54 ± 0,31	
	10,0	2 100 ± 20	2,84	2,87 ± 0,25	
755 °C	0,2	2 100 ± 30	2,64	2,68 ± 0,32	- 1,89 cm^3/mole
	4,0	2 100 ± 20	2,92	2,96 ± 0,33	
	(7,0)	2 100 ± 20	(5,54)	(5,57 ± 0,30)	

TABLEAU VI

Autodiffusion du cérium δ sous pression.

TABLEAU VII

Coefficients d'autodiffusion dans la lanthane C.C.

T °C	t en s	D en cm^2 / s.
878	2 070	$2,57.10^{-7}$
879	2 040	$2,50.10^{-7}$
885	2 110	$2,66.10^{-7}$
900	2 050	$3,02.10^{-7}$
903	1 810	$3,63.10^{-7}$
905,5	1 860	$3,17.10^{-7}$
907	1 820	$5,19.10^{-7}$
910	2 040	$1,43.10^{-6}$

	Structure compacte				Structure cubique centrée				Référence
Elément	D_o cm^2/s	Q exp. Kcal/mole	Q th. 34 T_f	Q/T_f	D_o cm^2/s	Q exp Kcal/mole	Q th. 34 T_f	Q/T_f	
La	$1,5\ ^{+1,2}_{-0,7}$	$45,1 \pm 1,2$	40,6	37,8	$0,11\ ^{+0,70}_{-0,10}$	$29,9\ ^{+5,1}_{-2,9}$	40,56	25,1	[34]
Ce	$(5,5\ ^{+1,3}_{-1,1})10^{-1}$	$36,6 \pm 0,4$	35,6	34,9	$(1,2^{+0,5}_{-0,4})10^{-2}$	$21,5 \pm 0,7$	36,48	20,0	[33]
Pr			40,8		$(8,7^{+5,6}_{-3,4})10^{-2}$	$29,4 \pm 1,1$	41,10	24,3	[34]
Pu		23,8	28,6	28,3	$(3\ ^{+3}_{-1})\ 10^{-3}$	$15,7 \pm 1,0$	31,04	17,2	[32]

TABLEAU VIII

TABLEAU IX

Hétérodiffusion du palladium dans le titane β .

Température en °C	D (cm^2/s) GRUZIN	D (cm^2/s) Sectionnements
906	$1,08 \times 10^{-9}$	$1,40 \times 10^{-9}$
940	$1,72 \times 10^{-9}$	$1,93 \times 10^{-9}$
982	$2,21 \times 10^{-9}$	$2,52 \times 10^{-9}$
1 061	$3,46 \times 10^{-9}$	$4,48 \times 10^{-9}$
1 102	$3,95 \times 10^{-9}$	$4,56 \times 10^{-9}$
1 141	$8,20 \times 10^{-9}$	$9,02 \times 10^{-9}$
1 200	$1,18 \times 10^{-9}$	$1,29 \times 10^{-9}$
1 280	$2,81 \times 10^{-8}$	$3,25 \times 10^{-8}$
1 360	$5,7 \times 10^{-8}$	$8,32 \times 10^{-8}$
1 475	$1,34 \times 10^{-7}$	$1,37 \times 10^{-8}$
1 549	$2,35 \times 10^{-7}$	$2,60 \times 10^{-7}$
1 632	$3,51 \times 10^{-7}$	$5,23 \times 10^{-7}$

TABLEAU X

Hétérodiffusion du plutonium dans le titane β .

Température en °C	D en cm^2/s
907	$1,74 \times 10^{-9}$
955	$3,09 \times 10^{-9}$
1 013	$4,27 \times 10^{-9}$
1 071	$7,69 \times 10^{-9}$
1 121	$1,24 \times 10^{-8}$
1 200	$1,98 \times 10^{-8}$
1 298	$3,31 \times 10^{-8}$
1 400	$5,50 \times 10^{-8}$
1 488	$9,12 \times 10^{-8}$
1 544	$1,31 \times 10^{-7}$
1 608	$1,62 \times 10^{-7}$
1 670	$2,53 \times 10^{-7}$

TABLEAU XI

Coefficients d'hétérodiffusion de l'or et l'argent dans le cérium.

Soluté	Phase	Température (°C)	D (cm^2/sec)
^{198}Au	fcc	550,5	$4,56 \times 10^{-7}$
	fcc	576,5	$6,58 \times 10^{-7}$
	fcc	601,5	$6,10 \times 10^{-7}$
	fcc	631,5	$1,11 \times 10^{-6}$
	fcc	655,0	$1,29 \times 10^{-6}$
	fcc	681,5	$1,68 \times 10^{-6}$
	fcc	700,0	$1,90 \times 10^{-6}$
^{198}Au	bcc	726,0	$3,10 \times 10^{-6}$
	bcc	735,5	$3,36 \times 10^{-6}$
	bcc	742,5	$3,91 \times 10^{-6}$
	bcc	757,0	$4,61 \times 10^{-6}$
	bcc	768,0	$4,67 \times 10^{-6}$
	bcc	774,5	$4,94 \times 10^{-6}$
^{110}Ag	fcc	580,0	$9,99 \times 10^{-8}$
	fcc	602,5	$1,39 \times 10^{-7}$
	fcc	629,5	$1,79 \times 10^{-7}$
	fcc	649,5	$2,56 \times 10^{-7}$
	fcc	666,0	$3,17 \times 10^{-7}$
	fcc	679,5	$3,72 \times 10^{-7}$
	fcc	695,0	$4,27 \times 10^{-7}$
^{110}Ag	bcc	723,0	$1,66 \times 10^{-6}$
	bcc	735,5	$1,94 \times 10^{-6}$
	bcc	746,5	$2,02 \times 10^{-6}$
	bcc	753,5	$2,24 \times 10^{-6}$
	bcc	768,5	$2,73 \times 10^{-6}$
	bcc	776,0	$2,92 \times 10^{-6}$

Matrice A	Soluté B	Structure matrice A	Mécanisme le plus probable	D_o en cm^2/s	Q en cal/mole	ΔQ	K_B^A	$\Delta V/V$ E	Références
Pb (4) cfc	Pb (4)	cfc	L	1,17	25 560	-	-	0,64	[101] [103]
				1,37	26 150	-	-		[102]
	Tl (3)	cfc	L	0,51	24 330	- 1 500	2		[104]
	Cd (2)	cfc	L + I	0,405	21 230	- 4 900	15		[105]
	Ag (1)	cfc	I	$4,6 \times 10^{-2}$	14 490	- 12 700	500	0,34 1,0	[106][107] [108]
	Au (1)	cfc	I	$8,7 \times 10^{-3}$	10 030	- 16 100	3 000	0,28	[109][107]
	Cu (1)	cfc	I	$7,9 \times 10^{-3}$	8 030	- 18 100	20 000	0,04	[106][110]
In (3)	In (3)	cfc (c)	L	2,7	18 750	-	-	0,52	[111]
		cfc (a)	L	3,7	18 750	-	-		[112]
	Ag (1)	cfc (c)	I	$1,1 \times 10^{-1}$	11 500	- 7 250	300	0,41	[113]
		cfc (a)	I	$5,2 \times 10^{-1}$	12 800	- 6 000	250		[114]
	Au (1)	cfc	I	9×10^{-3}	6 720	-12 030	6 000		[113]

TABLEAU XII : Hétérodiffusion à dilution infinie dans le plomb, l'indium.

Matrice A	Soluté B	Structure matrice A	Mécanisme le plus probable	D_o en cm^2/s	Q en cal/mole	ΔQ	K_B^A	$\Delta V/V$	Références
Sn (2)	Sn (2)	bct (c)	L	8,2	25 650	-	-	0,33	[115] [116]
		bct (a)	L	1,4	23 350	-	-		
	Ag (1)	bct (c)	L	$7,1 \times 10^{-3}$	12 330	- 13 300	400		[117]
		bct (a)	L	$1,8 \times 10^{-1}$	18 450	- 5 000	18		
	Au (1)	bct (c)	(L + I)	$5,8 \times 10^{-3}$	11 000	- 14 600	1 500		[117]
		bct (a)	(L + I)	$1,6 \times 10^{-1}$	17 700	- 5 700	26		
	Cu (1)	bct (c)	I	$D = 2 \times 10^{-6}$ à 25 °C		-	40 000		[118]
		bct (a)	I	$2,4 \times 10^{-3}$	7 912	- 14 400	7 000		
	Zn (2)	bct	I	$5,9 \times 10^{-3}$	11 800	- 12 000	500		[119]

TABLEAU XII (Suite)

Hétérodiffusion à dilution infinie dans le plomb, l'indium et l'étain.

Solvant A	Soluté B	Mécanisme	D_o cm^2/s	Q cal/mole	ΔQ	K_B^A	$\Delta V/V$	Référence
Al (3) cfc	Al (3)	L	2,25	34 500	-	-	1,29	[77]
	Zn (2)	L	1,1	30 900	- 3 600	3,7		[120]
	Ag (1)	L	0,16	28 400	- 6 100	1,6	1,19	[77]
	Au (1)	L	0,27	28 900	- 5 600	2,5	1,18	[77]
	Cu (1)	L	0,06 0,15	28 600 30 200	- 5 900	0,7	1,16	[77][121]
	Co	L	250	41 600	+ 7 000	4		[122]
	Cr	L	$3,01 \times 10^{-7}$	15 400	- 19 100			[123]
	Mn	L	0,22	28 800	- 15 700			[124]

TABLEAU XIII

Hétérodiffusion à dilution infinie dans l'aluminium.

Matrice A	Soluté B	Mécanisme le plus probable	D_o cm^2/s	Q en cal/mole	ΔQ	K_B^A	$\Delta V/V$	Références
Li (1) cc	Li (1)	L (I)	0,12	12 620	-	-	0,39	[125][126]
	Cu (1)	I	0,47	9 220	- 3 400	21		[127]
	Au (1)	I	0,21	10 990	- 1 600	10		[128]
	Ag (1)	I (L)	0,37	12 830	+ 200	2		[127]
	Sn (2)	L (I)	0,62	15 040	+ 2 400	0,1		[129]
	In (3)	L	0,39	15 870	+ 3 200	0,06		[128]
	Pb (4)	L	$1,6 \times 10^{+2}$	25 200	+ 12 600	0,06		[129]
	Sb	I	$1,6 \times 10^{10}$	41 500	+ 29 000	0,1		[129]
	Bi	I	$5,3 \times 10^{13}$	47 300	+ 35 000	0,06		[129]

TABLEAU XIV : Hétérodiffusion dans les alcalins.

Na (1) cc	Na (1)	L (I)	0,145	10 090	-	-	0,52 0,5	[130][131]
	Au (1)	I	$0,16 \times 10^{-3}$	1 710	- 8 400	120		[132]
	Ag (1)	I	$0,24 \times 10^{-1}$	4 950	- 5 100	80		[132]
	Cd (2)	L + I	0,310	9 690	- 400	30		[132]
	Sn (2)	L + I	0,197	9 890	- 200	5		[132]
	In (3)	L + I	2,03	11 790	+ 1 700	0,2		[132]
	Li (1)	L (I)	1,8	11 700	+ 1 600	0,2		[133]

K (1) cc	K (I)	L (I)	0,16	9 360	-	-	0,28	[118][134]
	Au (1)	I	$0,98 \times 10^{-3}$	3 030	- 6 300	100		[132]

TABLEAU XIV (Suite)

Hétérodiffusion dans les alcalins.

TABLEAU XV

Hétérodiffusion dans le thallium, l'uranium γ et le plutonium ε .

Solvant A	Soluté B	Structure	Mécanisme	D_o cm^2/s	Q cal/mole	ΔQ	K_B^1	Références
Tl	Tl	hcp	L	0,4	22 930	-	-	[15]
		hcp a	L	0,4	22 700	-	-	
	Tl	cc	L	0,7	20 000	-	-	[15]
	Ag	hcp c	I	$2,7\times10^{-2}$	11 220	- 11 700	8 000	[135]
		hcp a	I	$3,8\times10^{-2}$	11 800	- 10 900	6 000	
	Ag	cc	I+L	$4,2\times10^{-2}$	11 900	- 8 100	90	[135]
	Au	hcp c	I	$2,0\times10^{-5}$	2 800	- 20 000	40 000	[135]
		hcp a	I	$5,3\times10^{-4}$	5 200	- 16 500	60 000	
	Au	cc	I+L	$5,2\times10^{-4}$	6 000	- 14 000	200	[135]
Uγ cc	U	cc	L+I	$1,12\times10^{-3}$	26 500	-	-	[136]
	Co	cc	L+I	$3,51\times10^{-3}$	12 570	- 14 000	65	[136]
	Fe	cc	L+I	$2,69\times10^{-4}$	12 010	- 14 500	65	[136]
	Ni	cc	L+I	$5,36\times10^{-4}$	15 660	- 10 700	45	[136]
	Mn	cc	L+I	$1,81\times10^{-4}$	13 880	- 12 600	20	[136]
	Cr	cc	L+I	$5,47\times10^{-3}$	24 460	- 2 000	10	[136]
	Cu	cc	L+I	$1,96\times10^{-3}$	24 060	- 2 500	4,5	[136]
	Au	cc	L+I	$2,05\times10^{-2}$	33 800	+ 7 300	1	[136]
	Nb	cc	L+I	$4,87\times10^{-2}$	39 650	+ 13 000	0,3	[136]
Pu ε cc	Pu	cc	I	3×10^{-3}	15 700	-	-	[32]
	Cu	cc	I	$D=2\times10^{-6}$ cm^2/s à 740°C			3	[137]

Matrice A	Soluté B	Mécanisme	D_{01} cm^2/s	Q_{01} cal/mole	D_{02} cm^2/s	Q_{02} cal/mole	ΔQ	K_B^A (à T_t)	Références
Ti α (hcp)	Ti	L	$6,4 \times 10^{-8}$	29 300	*	*	-	-	[138]
	Ni	I	17×10^{-3}	31 600	*	*	+ 2 300	2×10^4	[139]
Ti β (cc)	Ti	L+I+D	2×10^{-2}	29 800	1,0	59 800	-	-	[140]
	Sc	L+I+D	4×10^{-3}	32 400	*	*	+ 2 600	7	[141]
	V	L+D	1×10^{-3}	34 700	3,40	61 500	+ 4 900 à + 1 700	0,7	[140]
	Cr	L+D	74×10^{-4}	36 600	14,0	65 550	+ 6 800 à + 5 750	1,1	[142]
	Mn	L+D	76×10^{-4}	34 300	12,0	64 500	+ 4 500 à + 4 700	4,5	[143]
	Fe	L+I+D	8×10^{-3}	30 000	15,0	60 700	+ 200 à + 900	30	[143]
	Co	L+I+D	13×10^{-3}	30 900	16,0	61 300	+ 1 100 à + 1 500	40	[143]
	Ni	L+I+D	17×10^{-3}	31 600	20,0	60 000	+ 1 800 à + 200	42	[143]
	Cu	L+I+D	21×10^{-4}	29 200	11,3	60 200	- 600 à + 400	14	[144]

TABLEAU XVI : Hétérodiffusion à dilution infinie dans le titane.

Matrice A	Soluté B	Mécanisme	D_{01} cm^2/s	Q_{01} cal/mole	D_{02} cm^2/s	Q_{02} cal/mole	ΔQ	K_B^A (à T_t)	Références
Ti β (cc)	Nb	L+D	13×10^{-4}	34 900	9,50	69 500	+ 5 100 à + 9 700	0,8	[143]
	Mo	L+I+D	7×10^{-4}	36 900	3,60	65 000	+ 7 100 à + 5 200	8	[145]
	Pd	L+D	$3,8 \times 10^{-5}$	24 500	1,30	56 300	- 5 300 - 3 500	2	-
	Ag	L+D	30×10^{-3}	43 000	*	*	+ 13 200	0,6	[141]
	Sn	L+D	38×10^{-5}	31 600	9,50	69 200	+ 1 800 à + 9 400	1	[146]
	Ta	L+D	$7,2 \times 10^{-4}$	36 000	50,0	80 000	+ 6 200 à + 20 200	0,8	[147]
	U	L+D	46×10^{-5}	30 200			+ 400	2	[148]
	Pu	L+D	32×10^{-5}	28 600	*	*	- 1 200	3	-
	H	I	195×10^{-3}	6 640			- 23 000		[149]
	C	I	108	48 400			+ 19 000		[150]
	N	I	35×10^{-3}	33 800	*	*	+ 4 000		[151]
	O	I	10^{-2}	35 000	*	*	+ 5 200		[152]
	P	I	36×10^{-3}	24 100	5,0	56 500	- 5 700 à - 6 700	200	[146]

TABLEAU XVI (Suite) : Hétérodiffusion à dilution infinie dans le titane.

Structure	Soluté B	Mécanisme	D_o cm^2/s	Q cal/mole	K_B^A	Référence
Zr hcp	Zr	L	$5,0x10^{-8}$	22 000	-	[153]
	Fe	I	$D=3,5x10^{-7}$ à 800°C		$5x10^5$	[139]
	Co	I	$D > 10^{-8} cm^2/s$ à 600°C		$5x10^7$	[139]
	Ni	I	$D=8x10^{-7}$ à 830°C		$8x10^5$	[139]
	Cu	I	$D=4x10^{-8}$ à 820°C		$4x10^4$	[154]
	Ag	L	$2,63x10^{-8}$	20 300	3,5	[155]
	Sn	L	$1,0x10^{-8}$	22 000	0,2	[153]
	V	L	$1,12x10^{-8}$	22 900	0,5	[156]
	Cr	L	$1,19x10^{-8}$	18 000	4	[157]
	Mo	L	$6,22x10^{-8}$	24 760	1,2	[158]
	Ta	L	10^2	70 000	1,5	[159]
Zr cc	Zr	L+I+D	$8,5x10^{-5}$ à 1,34	27 700 à 65 200	-	[17][160]
	Fe	I+(D)	$1,26x10^{-2}$	28 000	100	[161]
	Co	I+(D)	$6,5x10^{-3}$	23 000	600	[161]
	Ag	L+I+D	$8,2x10^{-2}$	44 120	8	[155]
	Sn	L+I+D	$5,0x10^{-3}$	39 000	1,5	[153]
	Cr	L+I+D	$3,85x10^{-2}$	41 000	12	[157]
	U	L+I+D	0,46	47 300	1	[162]
	Ta	L+I+D	$5x10^{-5}$	27 000	0,3	[159]
	Nb	L+I+D	$1,45x10^{-5}$ à 0,25	26 500 à 58 600	2	[17]

TABLEAU XVII

Hétérodiffusion à diffusion infinie dans le zirconium.

Solvant A	Structure	Soluté B	Mécanisme	D_o cm^2/s	Q en cal/mole	ΔQ	K_B^A	Référence
La (3)	cfc	La (3)	L	1,5	45 100	-	-	[163]
	cfc	Au (1)	I	$2,2 \times 10^{-2}$	18 100	- 27 000	2 000	[163]
	cc	La (3)	(L+I)	0,11	29 900	-	-	
	cc	Fe	I	$D = 7 \times 10^{-5}$ à 877 °C		-	500	[164]
Ce (3)	cfc	Ce (3)	L	0,6	36 600	-	-	[33]
	cfc	Au (1)	L+I	$4,4 \times 10^{-3}$	14 900	- 21 700	500	[92]
	cfc	Ag (1)	L+I	$2,5 \times 10^{-2}$	21 100	- 15 500	200	[92]
	cfc	Co	L+I	$D = 2,13 \times 10^{-6}$ à 549°C		-	200 000	[34]
	cc	Ce (3)	(L+I)	1×10^{-2}	21 500	-	-	[33]
	cc	Au (1)	L+I	$9,5 \times 10^{-2}$	20 500	- 1 000	14	[92]
	cc	Ag (1)	L+I	$1,2 \times 10^{-1}$	22 200	+ 700	7	[92]
	cc	Fe	L+I	$D = 7 \times 10^{-6}$ à 744 °C		-	20	[164]
	cc	La (3)	L+I	$2,9 \times 10^{-2}$	24 000	+ 2 500	0,6	[165]

TABLEAU XVIII

Hétérodiffusion à dilution infinie dans le lanthane et le cérium.

Solvant A	Structure	Soluté B	Mécanisme	D_o cm^2/s	Q en cal/mole	ΔQ	K_B^A	Référence
Pr (3)	dhcp	Pr (3)	L	-	(40 800)	-	-	
		Co	I	$4,73x10^{-2}$	16 400	- 24 000	10 000	[34]
		Cu (1)	I	$8,4x10^{-2}$	18 100	- 23 000	6 000	[166]
		Au (1)	L+I	$4,28x10^{-2}$	19 700	- 21 000	1 500	[34]
		Ag (1)	L+I	0,138	25 400	- 15 000	400	[34]
		Zn (2)	L+I	0,18	24 800	- 16 000	800	[167]
	cc	Pr (3)	L+I	$8,7x10^{-2}$	29 400	-	-	[34]
		Co	I	$D=4,58x10^{-5}$ à 819°C		-	200	[34]
		Cu (1)	I	$5,7x10^{-2}$	17 800	- 11 600	60	[166]
		Au (1)	I	$3,3x10^{-2}$	20 100	- 9 300	20	[34]
		Ag (1)	I	$3,2x10^{-2}$	21 500	- 8 000	10	[34]
		Zn (2)	L+I	0,63	27 000	- 2 400	20	[167]
		In (3)	L	$0,96x10^{-1}$	28 900	- 500	1,3	[34]
		Cr	L+I	$D=8,32x10^{-7}$ à 835°C		-	6	[34]
Nd (3)	dhcp	Nd (3)	L	-	-	-	-	
		Cu (1)	I	$D=5,74x10^{-6}$ à 813°C		-	> 1 000	[34]

TABLEAU XIX

Hétérodiffusion à dilution infinie dans le praséodyme et le néodyme.

Matrice	Soluté	Mécanisme le plus probable	D_o cm^2/s	Q en cal/mole	K_B^A
Mo cc	Mo	L	0,1	92 200	-
	Cr	L	4,3	72 700	-
	Co	L	18	106 700	7
	Nb	L	14	108 100	5
	Re	L	$9,7x10^{-2}$	94 700	0,7
	V	L	3,18	112 900	0,3
Nb cc	Nb	L	12,4	105 000	-
	Co	L	0,74	70 500	110
	Fe	(L+I)	1,5	77 700	46
	Sc	-	$D = 3,05x10^{-7}$ à 1 200°C		10^8
	Sn	L	0,14	78 900	4,7
	Ta	L	1	99 300	0,37
V cc	V	L	$1,1x10^{-2}$ 0,36	61 000 73 500	-
	Cr	L	$9,5x10^{-3}$	64 600	0,37
	Fe	L	0,6	70 500	2,4
W cc	W	L	0,54	120 500	-
	Fe	-	$1,4x10^{-2}$	66 000	-
	Re	-	275	162 800	-

TABLEAU XX (Référence [100])

Hétérodiffusion à dilution infinie dans les métaux réfractaires.

TABLEAU XXI

Corrections de longueur sous pression.

P en kbar	0 kbar	5 kbars	10 kbars
V_γ cm^3/mole	21,079	21,010	20,945
ΔV_t cm^3/mole	- 0,037	- 0,033	- 0,031
V à 730 °C	21,042	20,977	20,914
$f = \sqrt[3]{\frac{V(T,P)}{V(T_o,P_o)}}$	1,0176	1,0145	1,0114

TABLEAU XXII

Rayons atomiques : 4ème période

Eléments	Nombre d'électrons s + d	Rayon expérimental	Rayon calculé
K	1	2,38	2,38
Ca	2	1,96	1,89
Sc	3	1,60	1,65
Ti	4	1,465	1,50
V	5	1,355	1,39
Cr	6	1,285	1,31
Mn	7	1,25	1,245
Fe	8	1,26	1,19
Co	9	1,25	1,15
Ni	10	1,245	1,11

Eléments	Nombre d'électrons f	Nombre d'électrons s + d	Rayon atomique expérimental	Rayon* atomique calculé
Cs	0	1	2,70	2,70
Ba	0	2	2,24	2,15
La	0	3	1,87	1,87
Hf	14	4	1,58	1,70
Ta	14	5	1,47	1,58
W	14	6	1,41	1,48
Re	14	7	1,37	1,41
Os	14	8	1,35	1,35
Ir	14	9	1,36	1,30
Pt	14	10	1,38	1,26

Eléments	Nombre d'électrons f	Nombre d'électrons s + d	Rayon atomique expérimental	Rayon* atomique calculé.
Ce	1	3	1,825	1,87
Pr	2	3	1,828	1,87
Nd	3	3	1,821	1,87
Pm	4	3	1,810	1,87
Sm	5	3	1,802	1,87
Eu	6	3	1,799	1,87
Eu	7	2	2,042	2,15
Gd	7	3	1,802	1,87
Tb	8	3	1,782	1,87
Dy	9	3	1,773	1,87
Ho	10	3	1,766	1,87
Er	11	3	1,757	1,87
Tm	12	3	1,746	1,87
Yb	13	3	1,740	1,87
Yb	14	2	1,940	2,15
Lu	14	3	1,734	1,87

* Rayon atomique calculé en supposant que le nombre d'électrons f est réel.

TABLEAU XXIII

Rayons atomiques : 6ème période.

TABLEAU XXIV

Quelques constantes physiques de l'uranium, du titane et du zirconium pour leurs diverses phases.

	Phase	T °C	χ (résonance) 10^{-12} cm^2/dyne	θ_D °C	$\alpha_{Cub.}$ cal/mole °K	C_p cal/mole °K	Θ
U	α	20	0,73	248	43,98	6,58	2,75
	β	740	1,63	166	74,1	10,2	2,07
	γ	1 000	2,46	135	78,0	9,1	1,45
Ti	α	20	0,75	387	25,05	5,98	1,48
		800	0,81	279	27,3	7,9	1,50
	β	1 000	1,07	243	32,1	7,2	1,33
		1 200	1,25				
Zr	α	20	1,08	269	15	5,99	0,80
	β	900	2,13			7,0	0,67

TABLEAU XXV

Module d'YOUNG et Module de cisaillement dans le lanthane α, β et γ.

T °C	Module cisaillement μ kbar	Module YOUNG E kbar	T °C	Module cisaillement μ kbar	Module YOUNG E kbar
20	138,5	354,8	460	126,5	315,2
40	131,8	338,0	480	125,5	313,2
60	128,4	330,6	500	125,1	311,8
80	125,2	322,9	520	124,4	309,9
100	122,6	317,1	540	123,7	308,2
120	120,1	311,5	560	123,2	306,6
140	118,1	306,7	580	123,0	305,9
160	116,2	302,4	600	122,1	303,6
180	114,8	299,1	620	121,7	302,4
200	113,5	295,7	640	121,4	301,5
220	112,5	293,7	660	120,9	300,4
240	111,2	290,9	680	120,7	299,2
260	110,2	288,9	700	120,4	298,2
280	109,4	287,1	720	120,0	297,3
300	108,5	285,4	740	119,7	295,1
320	107,5	283,2	760	119,5	293,6
340	117,8	301,4	780	119,0	290,9
360	129,2	321,6	800	118,3	290,8
380	129,0	321,1	820	118,3	291,6
400	128,3	319,9	840	122,5	294,1
420	127,9	318,9	860	120,1	290,0
440	126,9	316,5	880	117,2	284,4

Elément	Phase	T °K	V cm^3	ρ g/cm^3	10^{11} E dynes/cm^2	10^{11} μ dynes/cm^2	σ	10^{-12} χ cm^2/dyne	V_l m/s	V_t m/s	θ_D °K	Auteurs
Ce	γ	293	20,70	6,75	3,178	1,277	0,244	4,81	2 338	1 361	138	TERRAZ
	γ	293	-	-	3,040	1,200	0,270	4,54	2 370	1 333	136	BOCH
	γ	300	-	-	3,370	1,360	0,240	4,64	2 508	1 417	141	ROSEN
	γ	300	-	-	2,000	1,200	0,248	4,95	2 300	1 333	135	SMITH
La	β	293	22,46	6,155	3,322	1,278	0,300	3,55	2 697	1 441	122	TERRAZ
	β	293	-	-	3,385	1,30	0,300	3,62	2 702	1 444	123	BOCH
	β	300	-	-	3,190	1,36	0,166	6,26	2 348	1 487	143	ROSEN
	β	300	-	-	3,87	1,49	0,288	3,24	2 852	1 556	130	SMITH
Pr	α	293	20,778	6,475	3,538	1,357	0,303	3,35	2 724	1 448	126	TERRAZ
	α	293	-	-	3,650	1,415	0,290	3,45	2 722	1 480	127	BOCH
	α	300	-	-	3,60	1,39	0,291	3,48	2 695	1 465	144	ROSEN
	α	300	-	-	3,52	1,351	0,305	3,28	2 728	1 445	126	SMITH

TABLEAU XXVI

Température de DEBYE.

TABLEAU XXVII

Valence dans le cérium.
(valeurs calculées)

Phases	P en kbars	T en °C	4 f	5 d	6 s	Valence 5 d + 6 s
α	0	20	0,33	1,67	2	3,67
α'	$>$ 70	20	0	2	2	4
β	$<$ 3	- 100	0,31	1,69	2	3,69
γ	0	20	0,89	1,11	2	3,11
γ	30	600	0	2	2	$\lesssim$ 4
δ	0	750	0,88	1,12	2	3,12
Liq	0	800	0,81	1,19	2	3,19
Liq	40	800	0	2	2	4

TABLEAU XXVIII

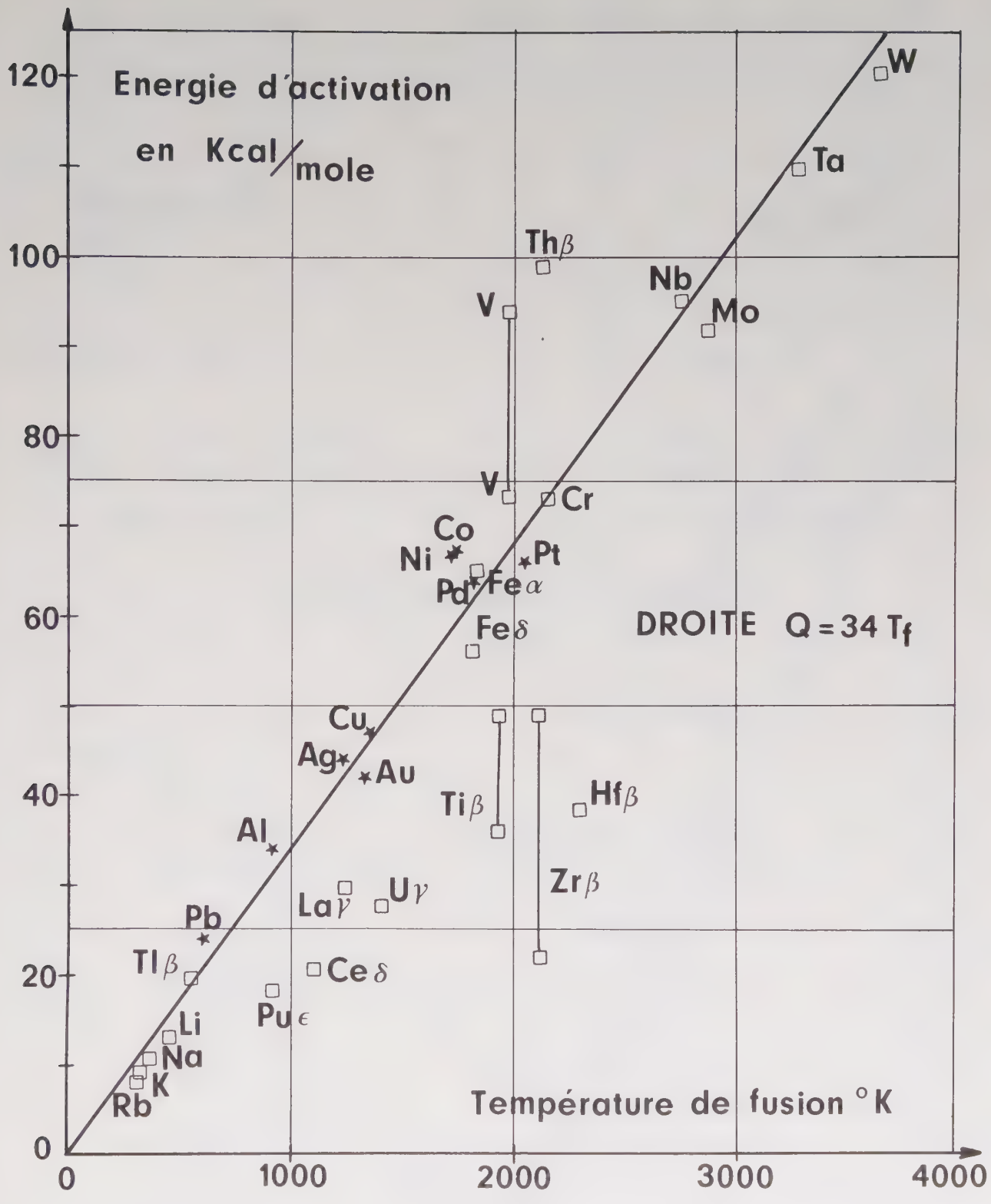
Couple LA/PR 40 mn à 902 °C

Dosage en lanthane.

Abscisse en cm	Concentration	Coefficient $\tilde{D}$
- 0.1667	1.0000	-
- 0.1417	0.9990	0.321195E-06
- 0.1167	0.9951	0.275921E-06
- 0.1042	0.9803	0.304491E-06
- 0.0917	0.9558	0.386522E-06
- 0.0792	0.9170	0.477819E-06
- 0.0667	0.8685	0.427438E-06
- 0.0542	0.7762	0.420715E-06
- 0.0417	0.6563	0.696637E-06
- 0.0292	0.6051	0.186325E-05
- 0.0167	0.5872	0.440187E-05
- 0.0042	0.5753	0.413736E-05
0.0083	0.5555	0.177897E-05
0.0208	0.5016	0.618729E-06
0.0333	0.3499	0.383512E-06
0.0458	0.2255	0.398700E-06
0.0583	0.1485	0.424913E-06
0.0708	0.0856	0.346333E-06
0.0833	0.0379	0.268463E-06
0.0958	0.0142	0.262795E-06
0.1083	0.0071	0.341934E-06
0.1208	0.0015	0.141954E-06
0.1333	0.0	-

TABLEAU XXIX

	Li	Na	K	Rb	Références
E_{F_v} (en eV)	0,42 0,37 1,56	0,42 0,39 1,72	0,28 0,24 0,89	0,21	[204] [205] [206]
E_{M_v} (en eV)	0,08 0,12	0,07 0,09 0,09	0,07 0,08	0,06	[204] [205] [205]
Q (en eV)	0,50	0,49	0,35	0,27	[204]
Q_{exp} (en eV)	0,55	0,44	0,42	0,41	



Variation des énergies d'activation pour l'autodiffusion de divers métaux en fonction de leur température de fusion.

FIG 1

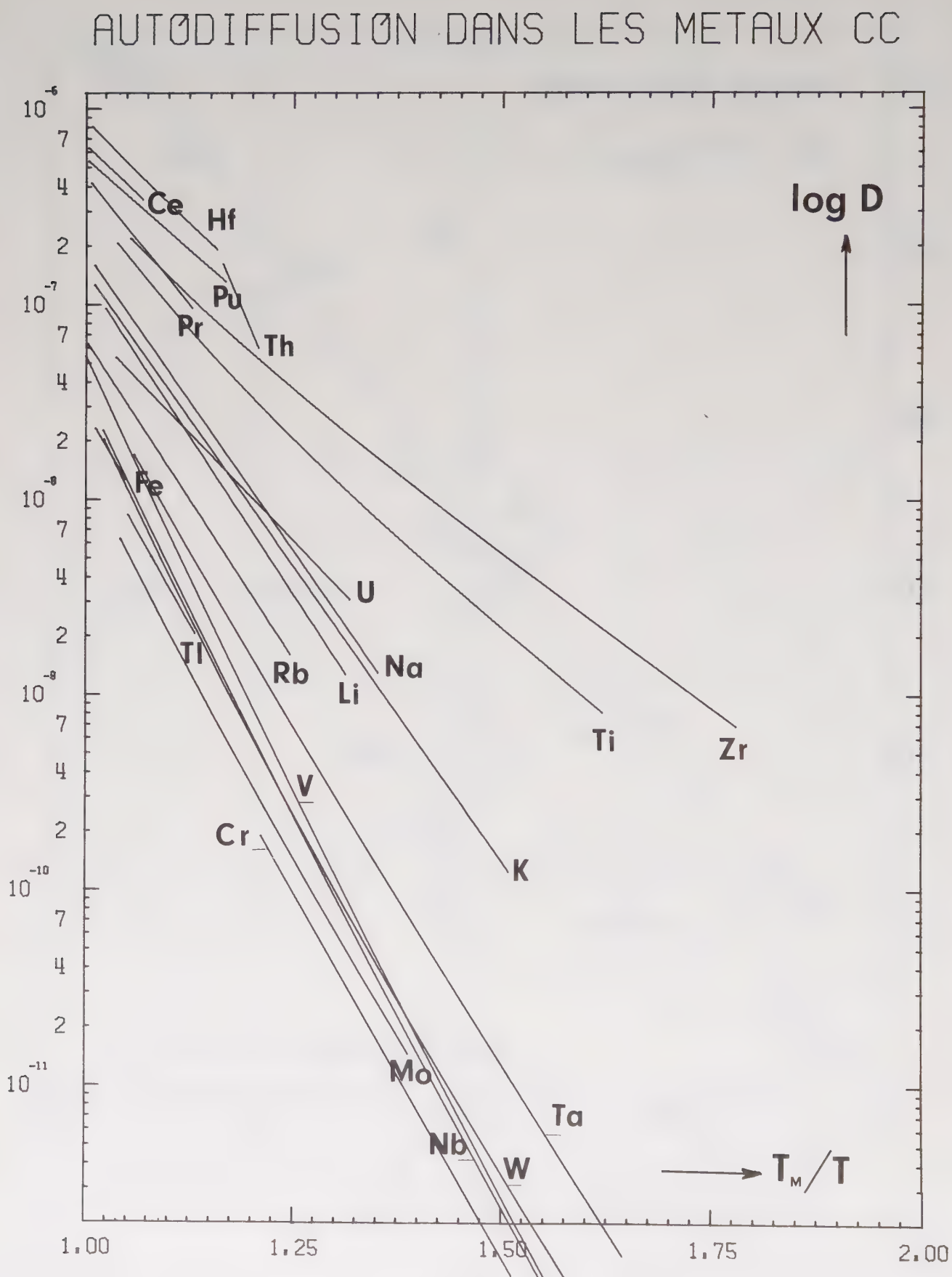
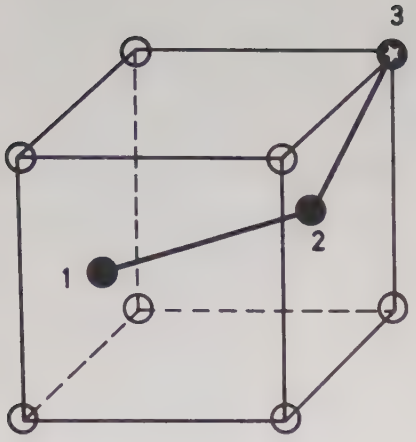
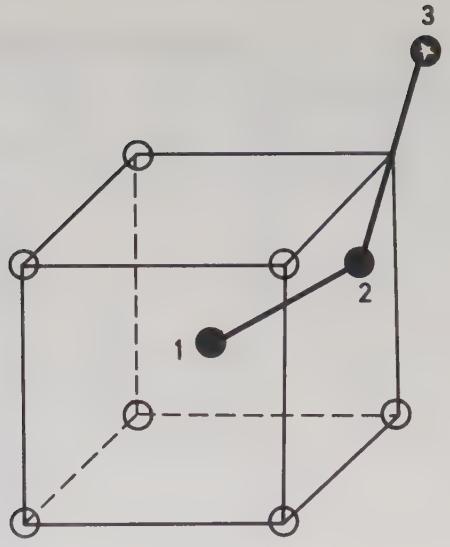

AUTØDIFFUSIØN DANS LES METAUX CC
log D
Ce
Hf
Pu
Pr
Th
Fe
U
Tl
Rb
Li
Na
Ti
Zr
V
Cr
K
Mo
Ta
Nb
W
T_M/T
1.00
1.25
1.50
1.75
2.00

FIG 2



① 0,272 0,272 0,500 ② 0,728 0,728 0,500 ③ 1,000 1,000 1,000

AVANT LE SAUT



① 0,500 0,500 0,500 ② 1,000 0,772 0,772 ③ 1,000 1,228 1,228

APRÈS LE SAUT

POSITIONS D'INTERSTITIELS DISSOCIÉS

FIG. 3

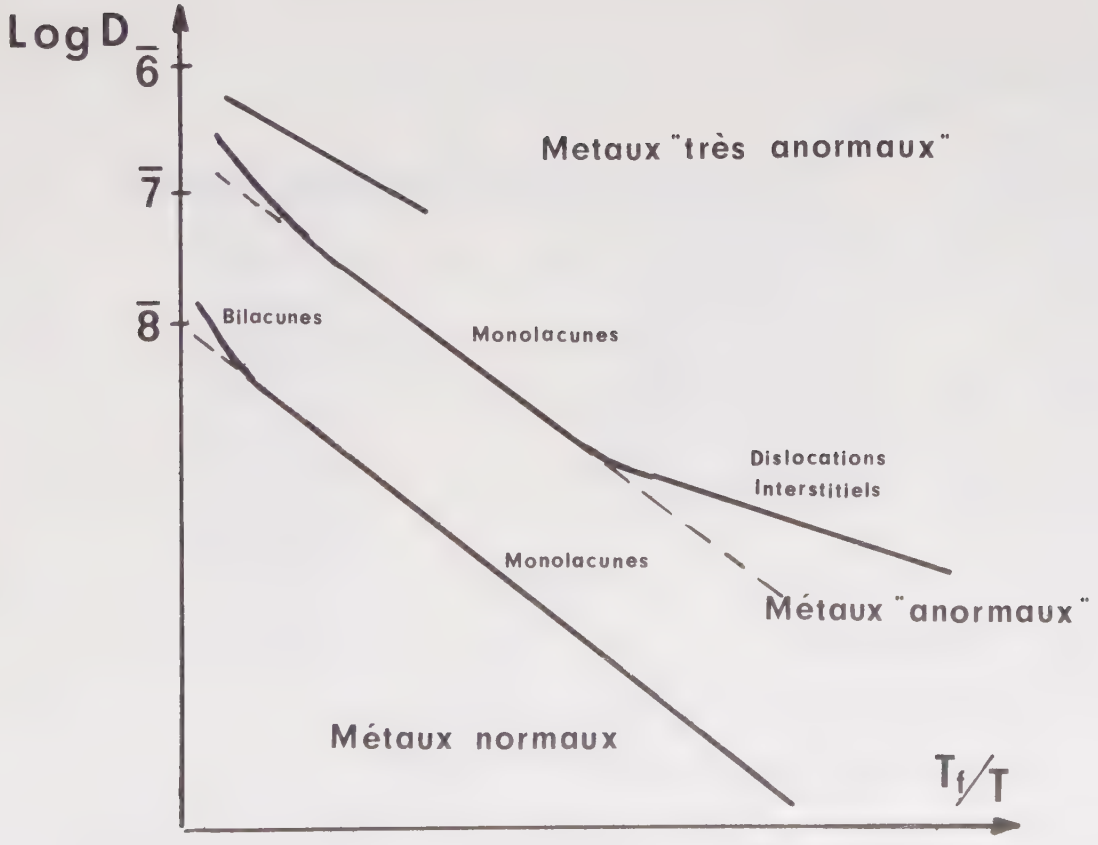


FIG 4

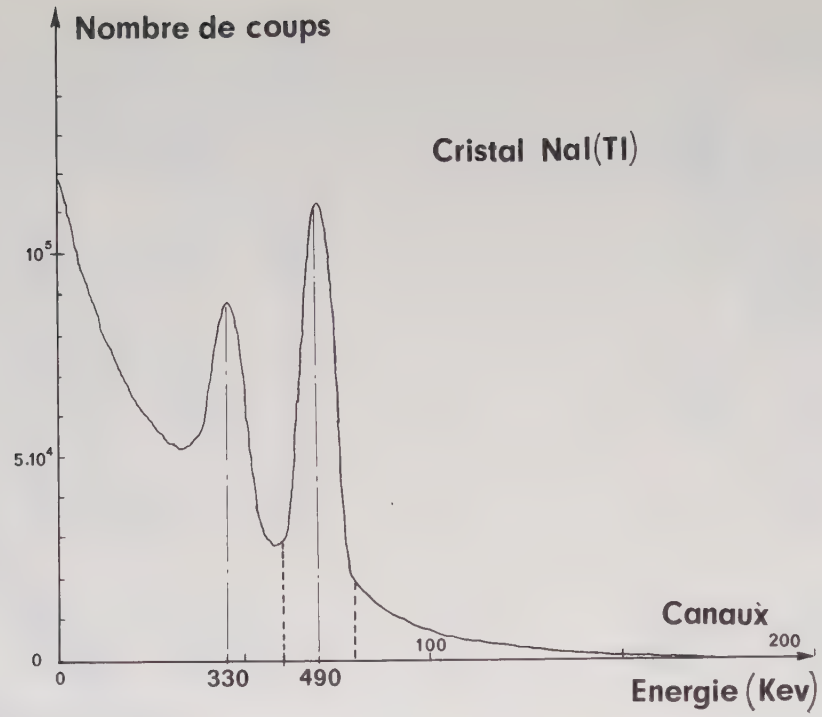


FIG 5 SPECTRE D'EMISSION γ

DU LANTHANE 140

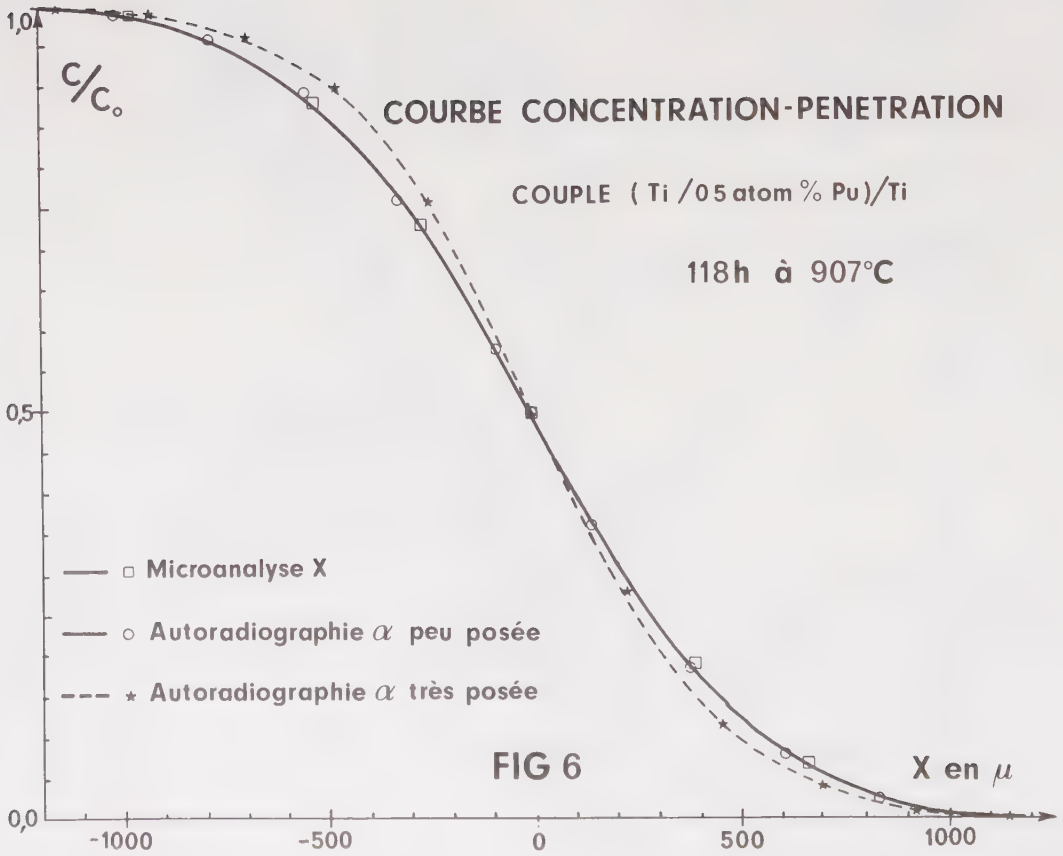


FIG 6

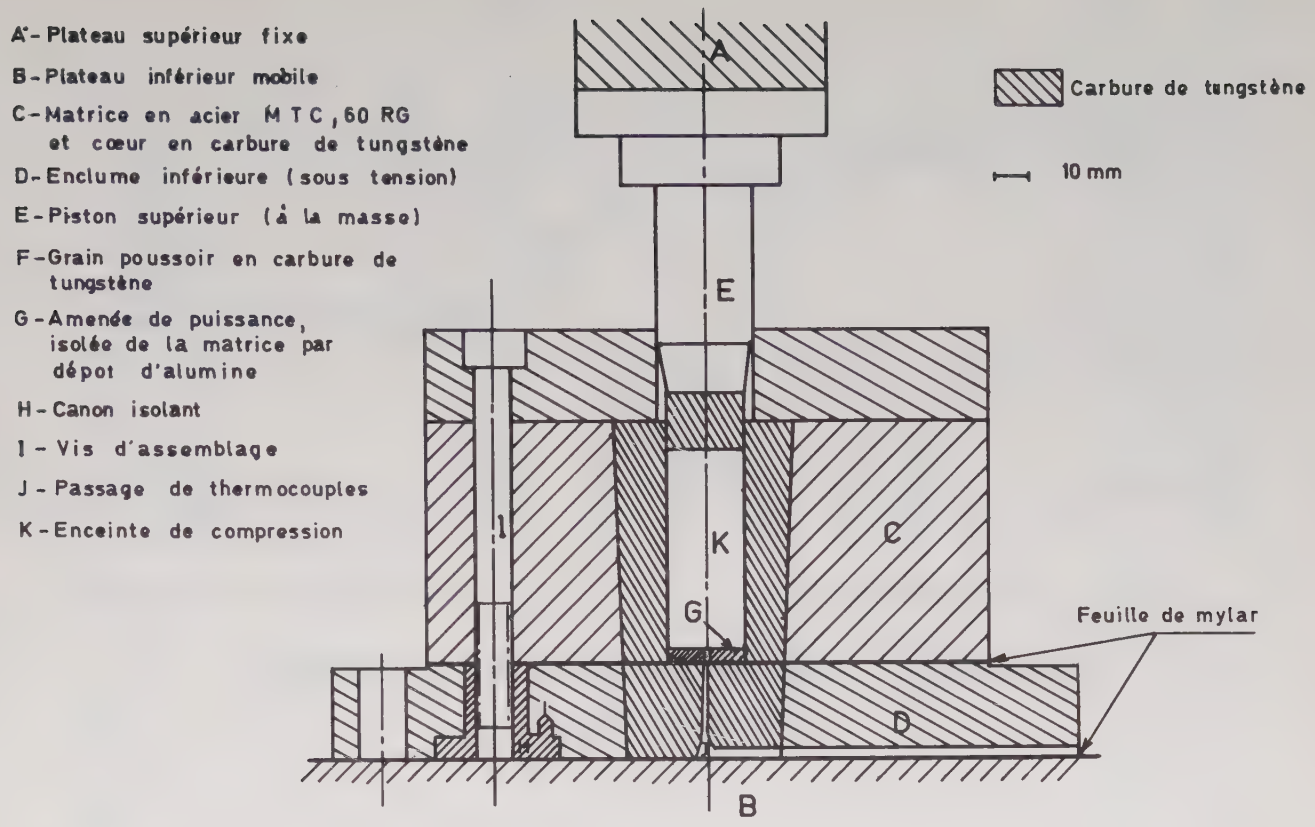
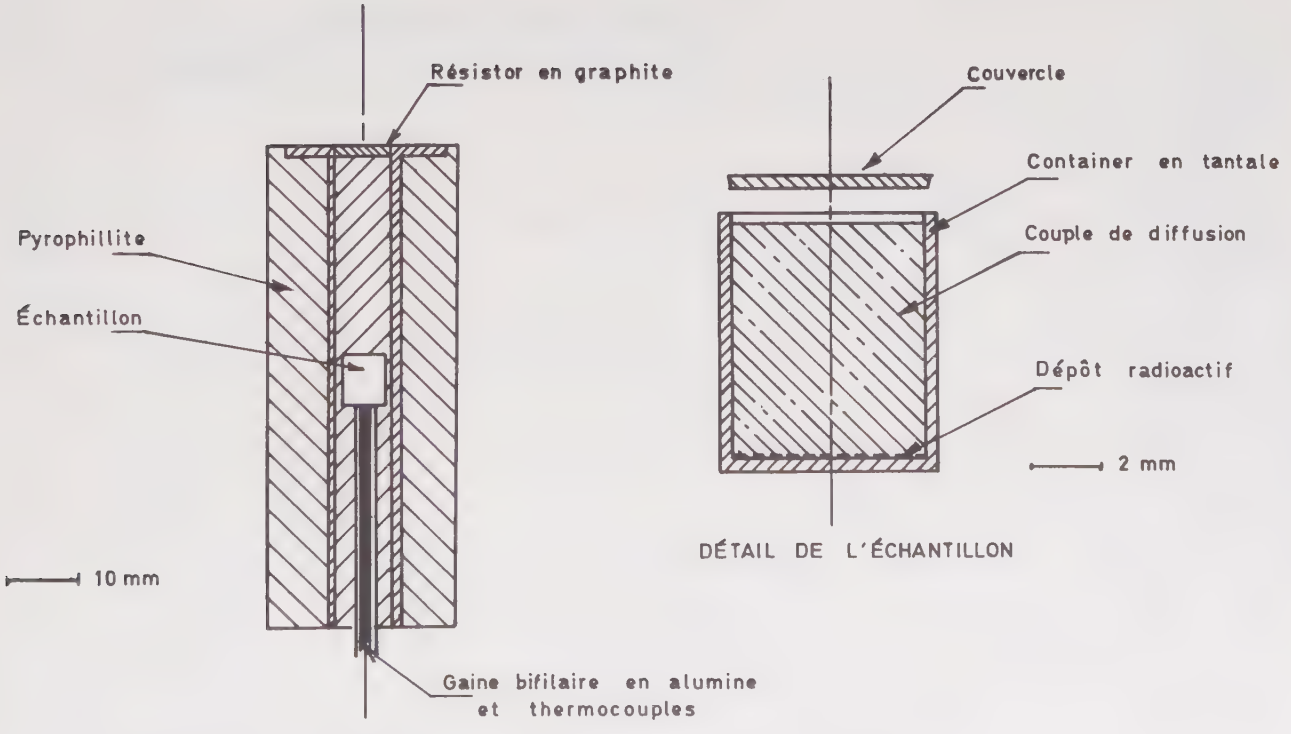


SCHÉMA DE LA CHAMBRE DE COMPRESSION "TYPE PISTON-CYLINDRE"

FIG 7



MICROFOUR POUR ÉTUDES AUX HAUTES PRESSIONS

FIG 8

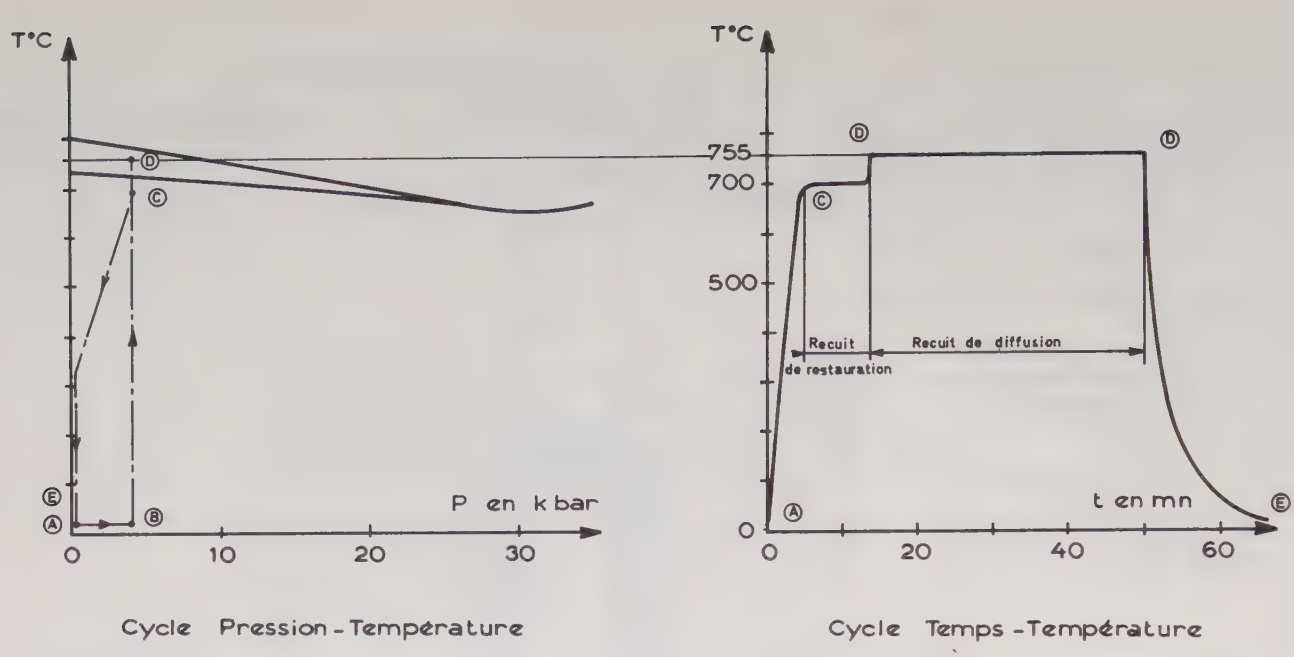


FIG 9 RECUIT TYPE DE DIFFUSION SOUS PRESSION DANS LE CERIUM

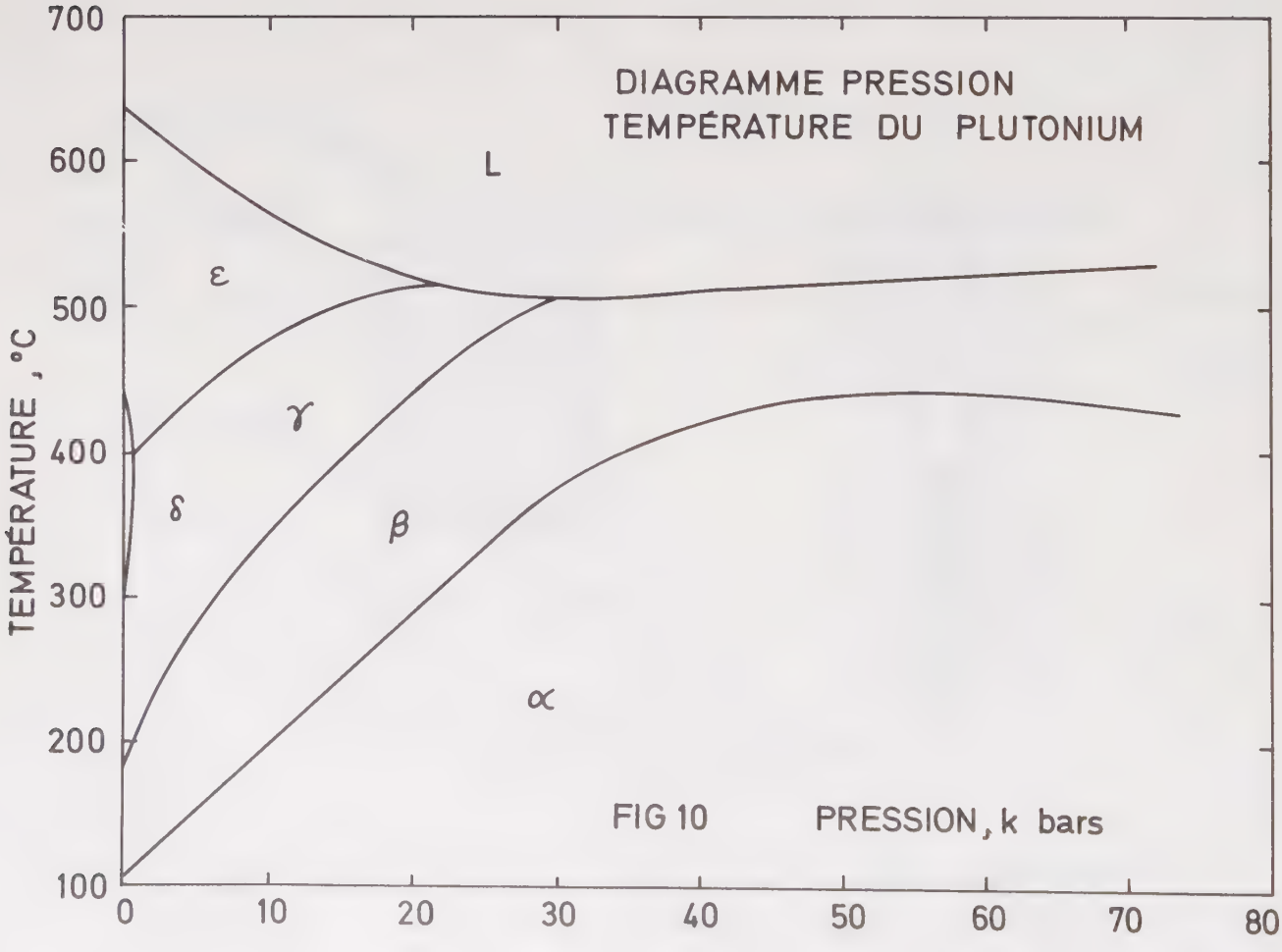


FIG 10

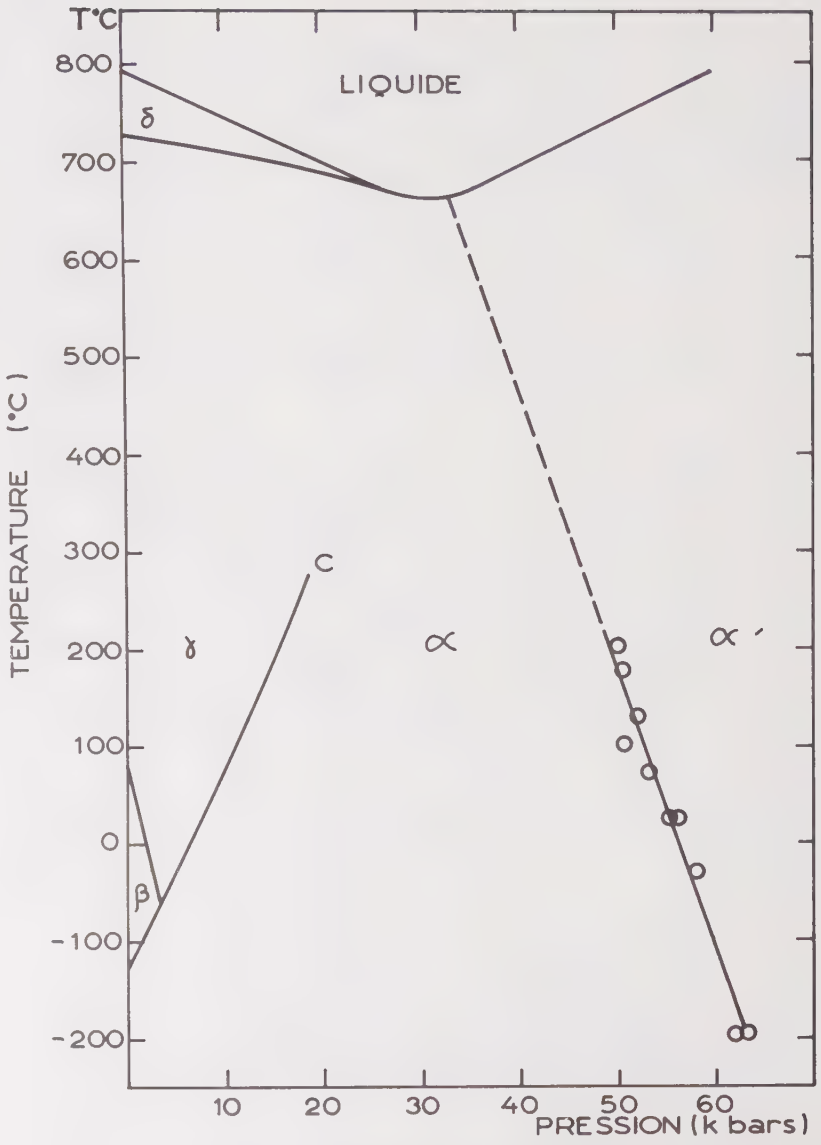


FIG 11 : DIAGRAMME PRESSION-TEMPERATURE DU CERIUM

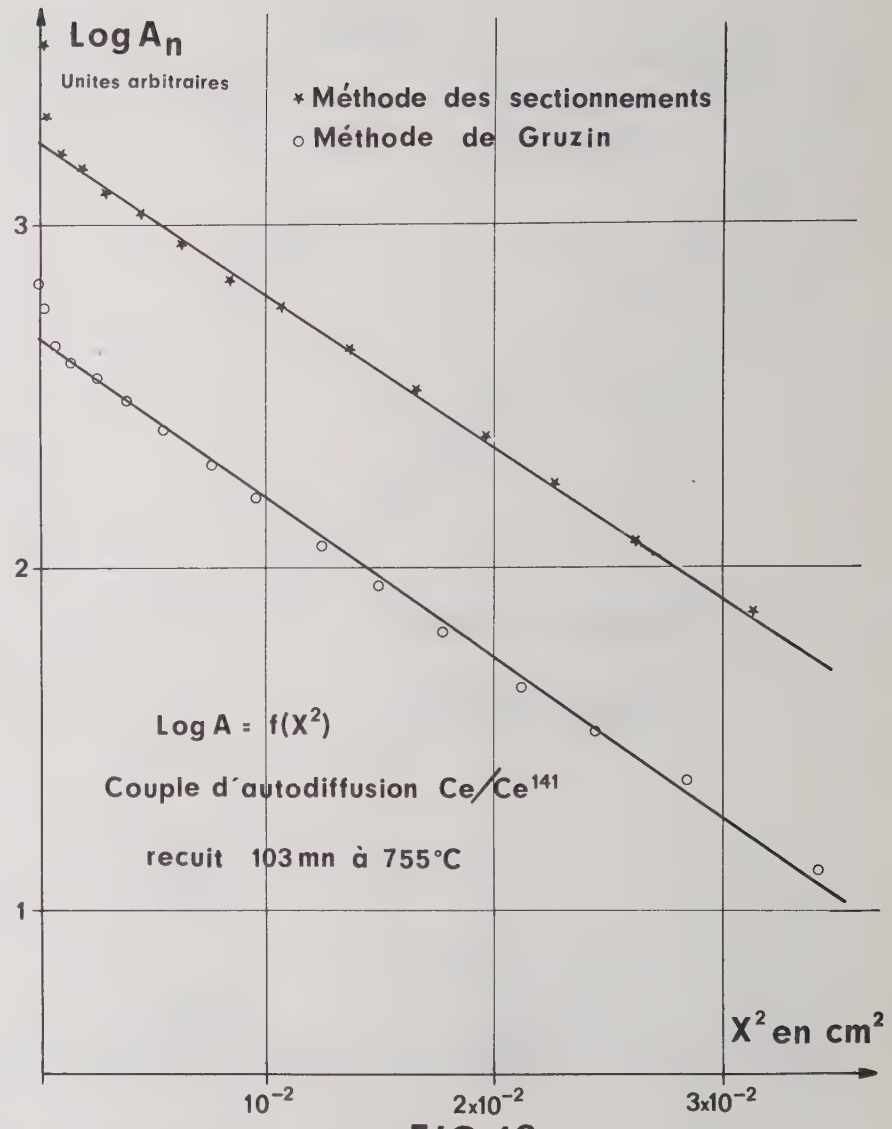


FIG 12

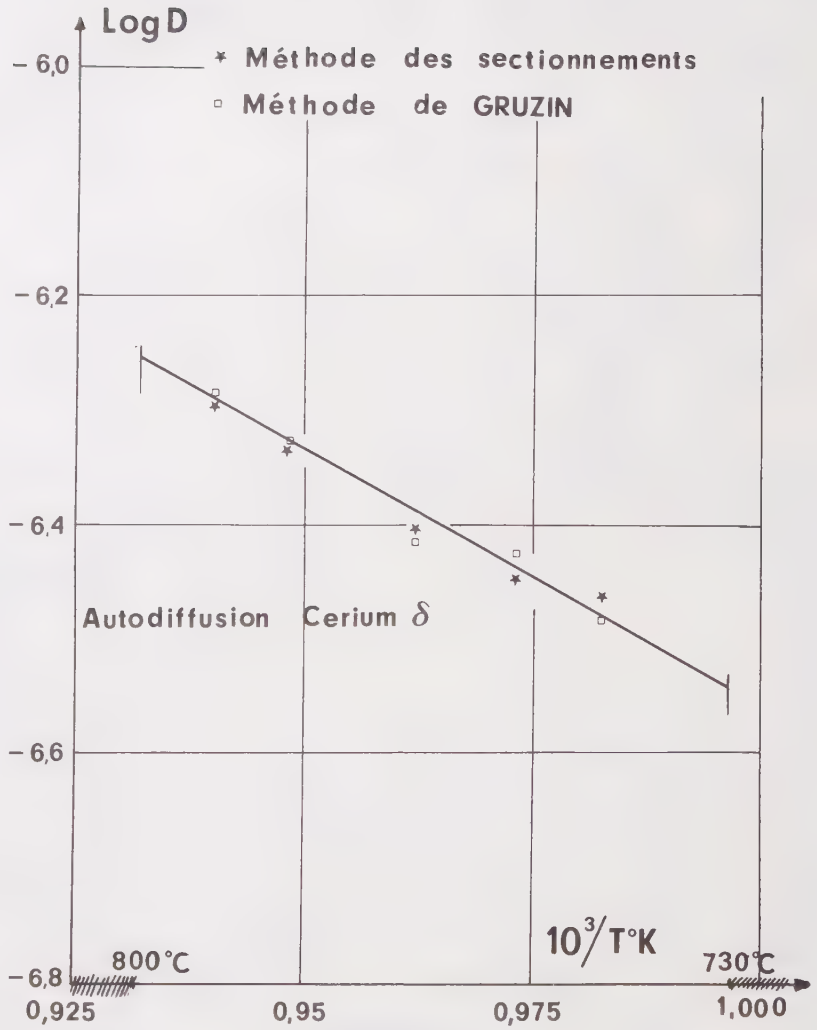

Log D
- 6,0
- 6,2
- 6,4
- 6,6
- 6,8
* Méthode des sectionnements
□ Méthode de GRUZIN
Autodiffusion Cerium δ
800°C
730°C
10³/T°K
0,925
0,95
0,975
1,000

FIG 13

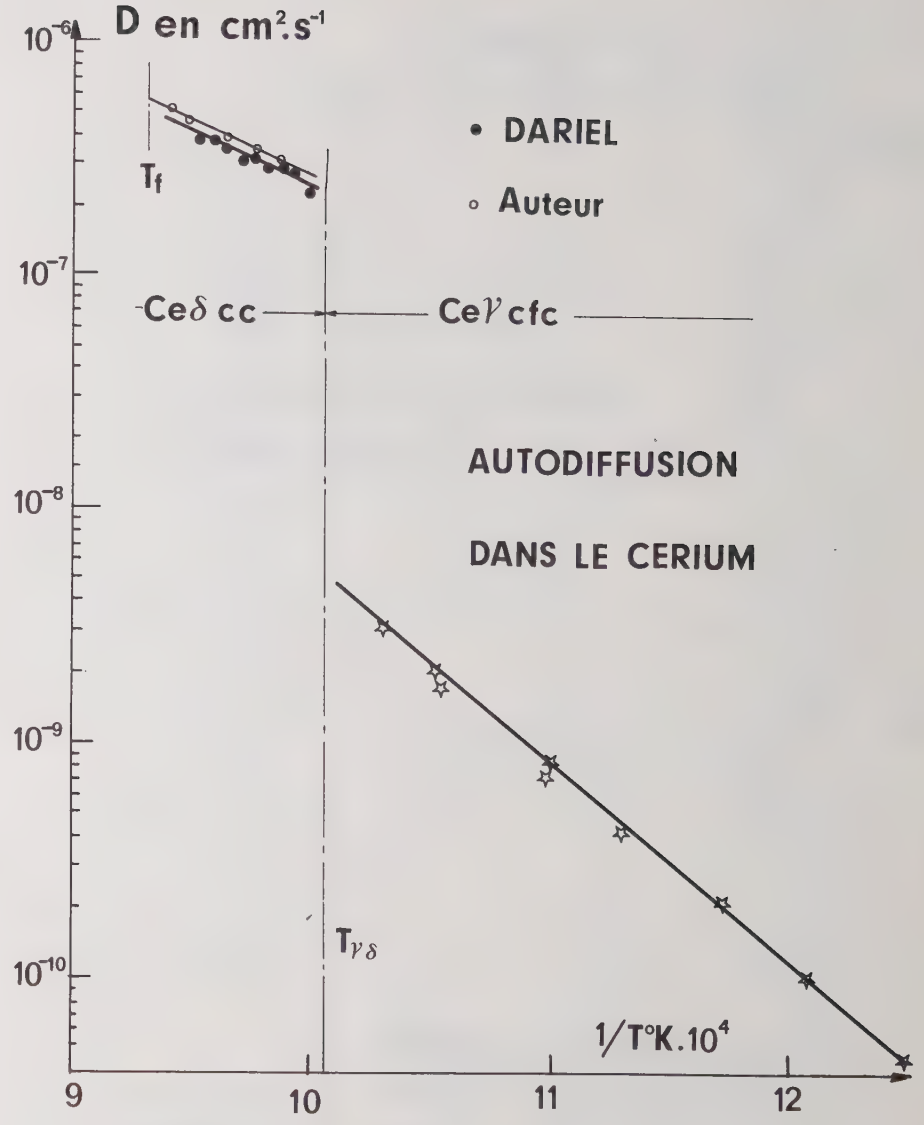

D en cm².s⁻¹
10⁻⁶
10⁻⁷
10⁻⁸
10⁻⁹
10⁻¹⁰
• DARIEL
○ Auteur
Tf
Ceδ cc
Ceγ cfc
AUTODIFFUSION
DANS LE CERIUM
Tγδ
1/T°K.10⁴
9
10
11
12

FIG 14

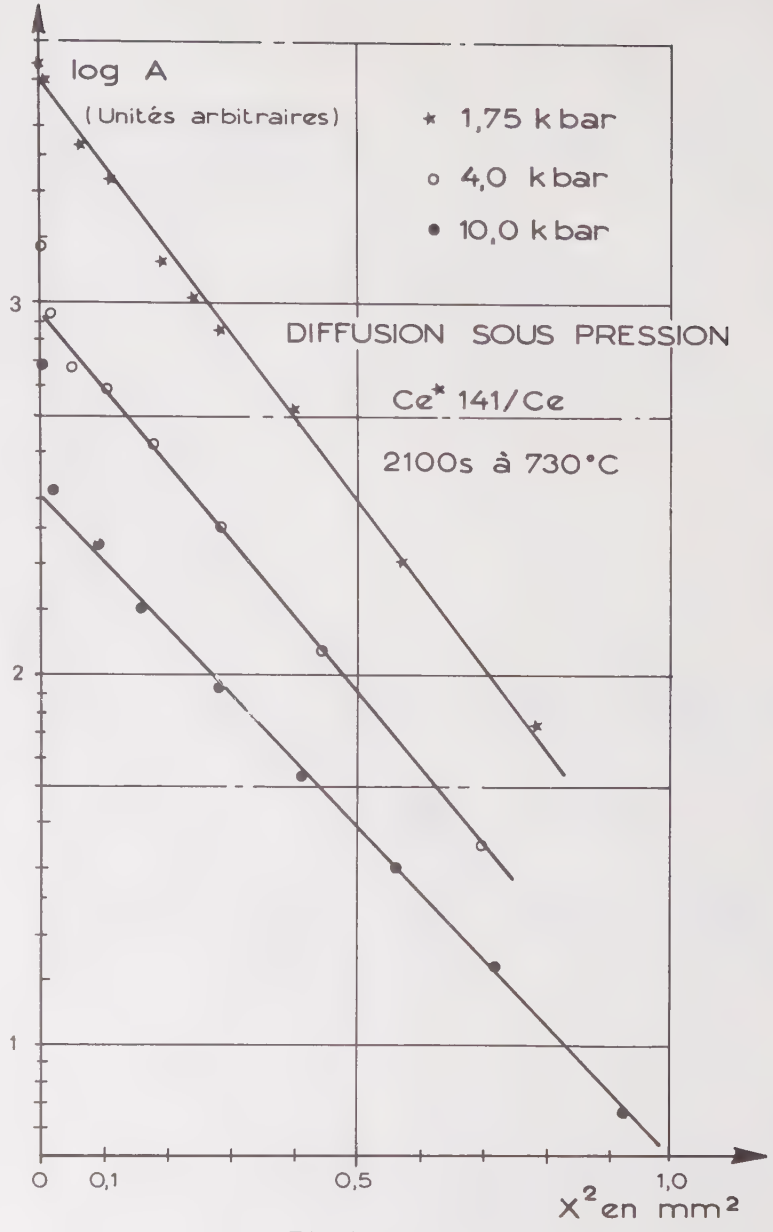


FIG15

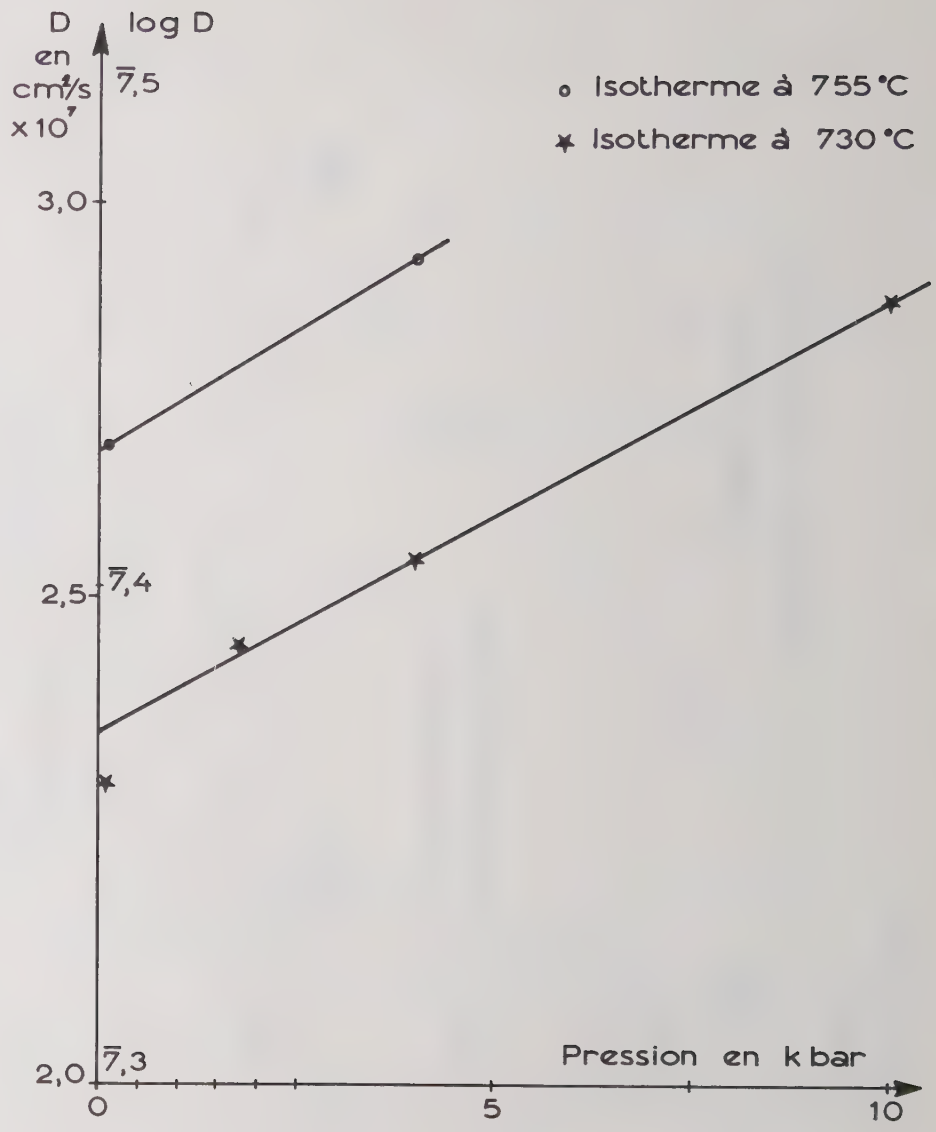


FIG16 AUTODIFFUSION SOUS PRESSION DANS LE CERIUM δ

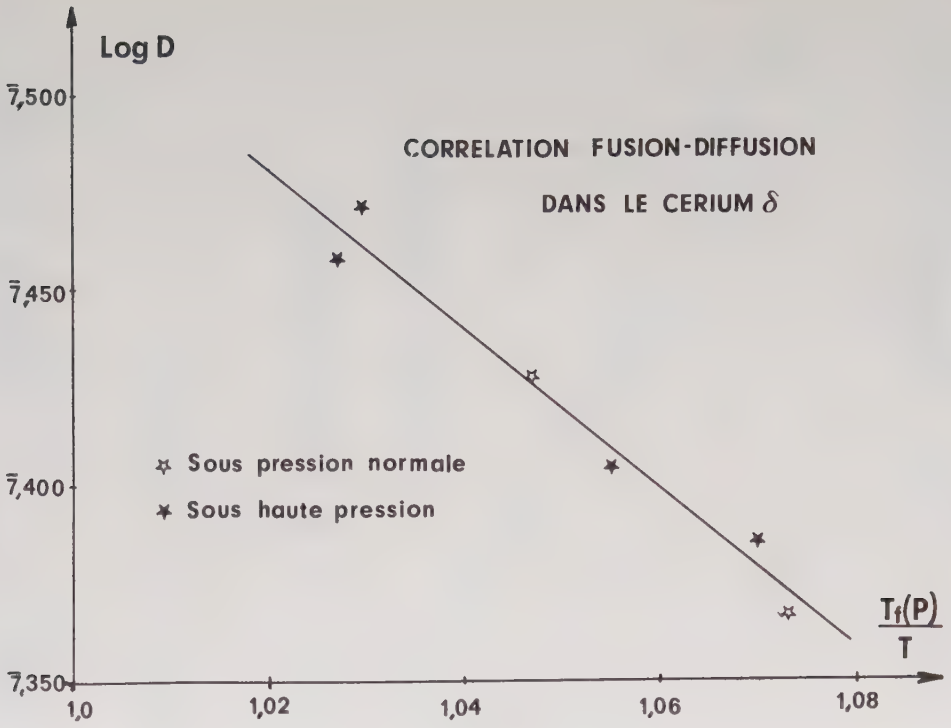

Log D
$\bar{7},500$
$\bar{7},450$
$\bar{7},400$
$\bar{7},350$
CORRELATION FUSION-DIFFUSION
DANS LE CERIUM δ
Sous pression normale
Sous haute pression
$\frac{T_f(P)}{T}$
1,0
1,02
1,04
1,06
1,08

FIG 17

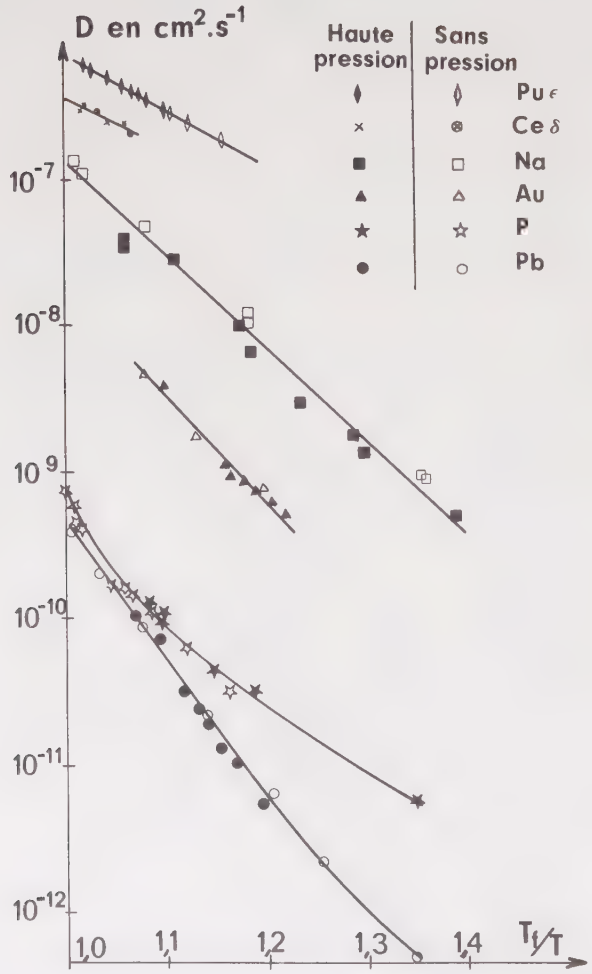

D en $cm^2.s^{-1}$
Haute pression
Sans pression
Pu ϵ
Ce δ
Na
Au
P
Pb
10^{-7}
10^{-8}
10^{-9}
10^{-10}
10^{-11}
10^{-12}
1,0
1,1
1,2
1,3
1,4
T_f/T

FIG 18

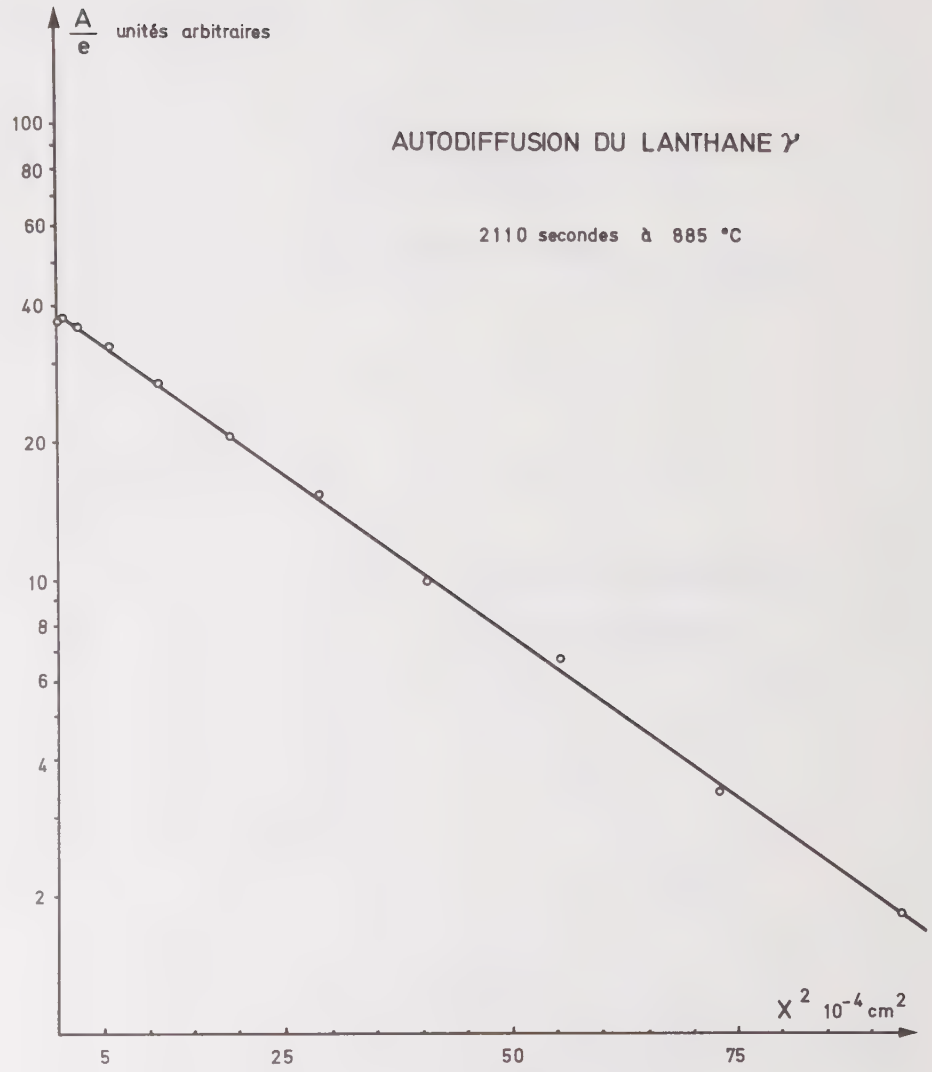


FIG. 19 a

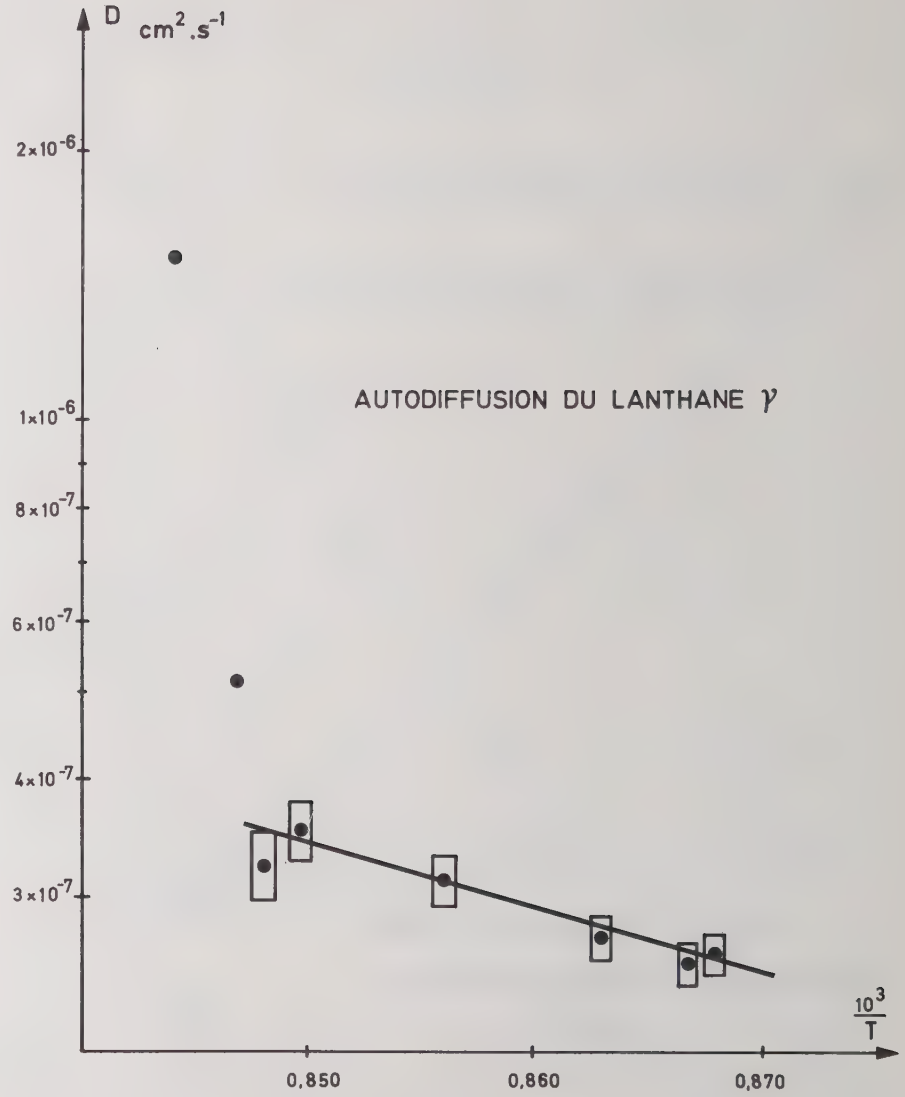


FIG. 19 b

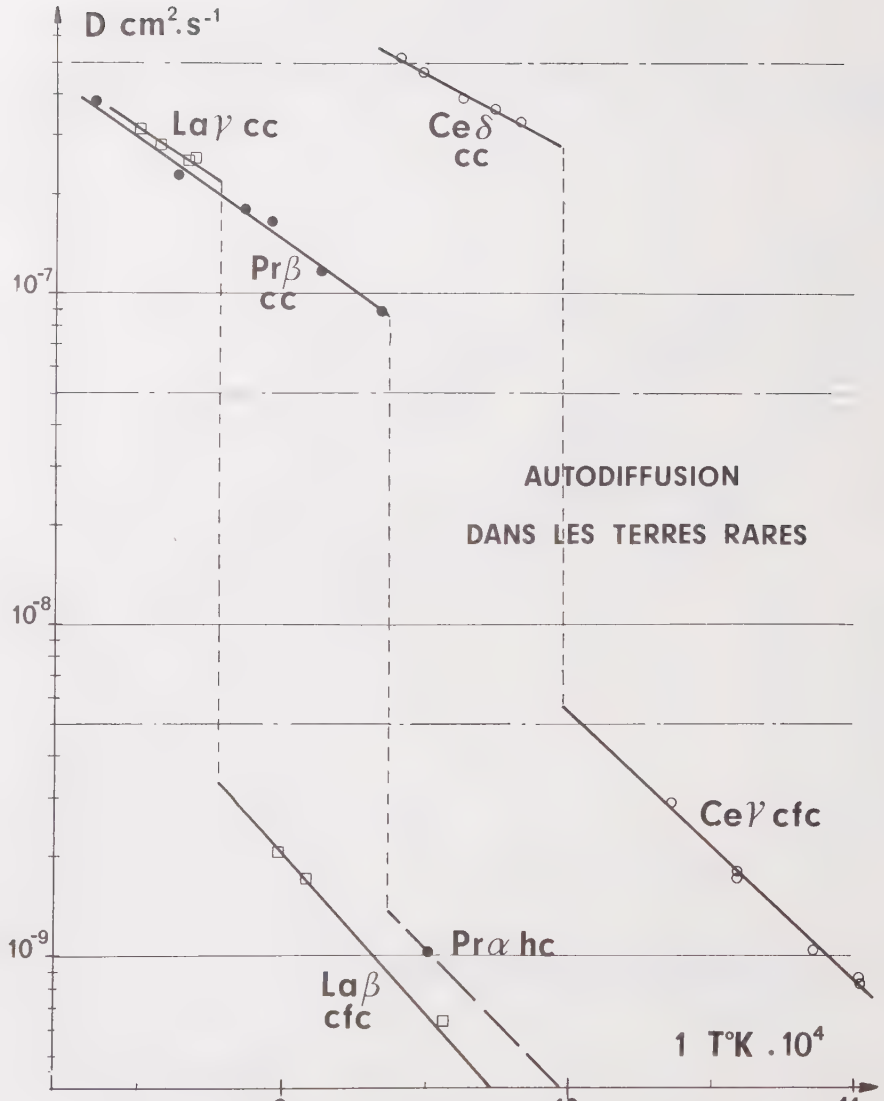

D cm².s⁻¹
La γ cc
Ce δ cc
Pr β cc
AUTODIFFUSION
DANS LES TERRES RARES
Ce γ cfc
Pr α hc
La β cfc
1 T°K . 10⁴
10⁻⁷
10⁻⁸
10⁻⁹
9
10
11

FIG 20

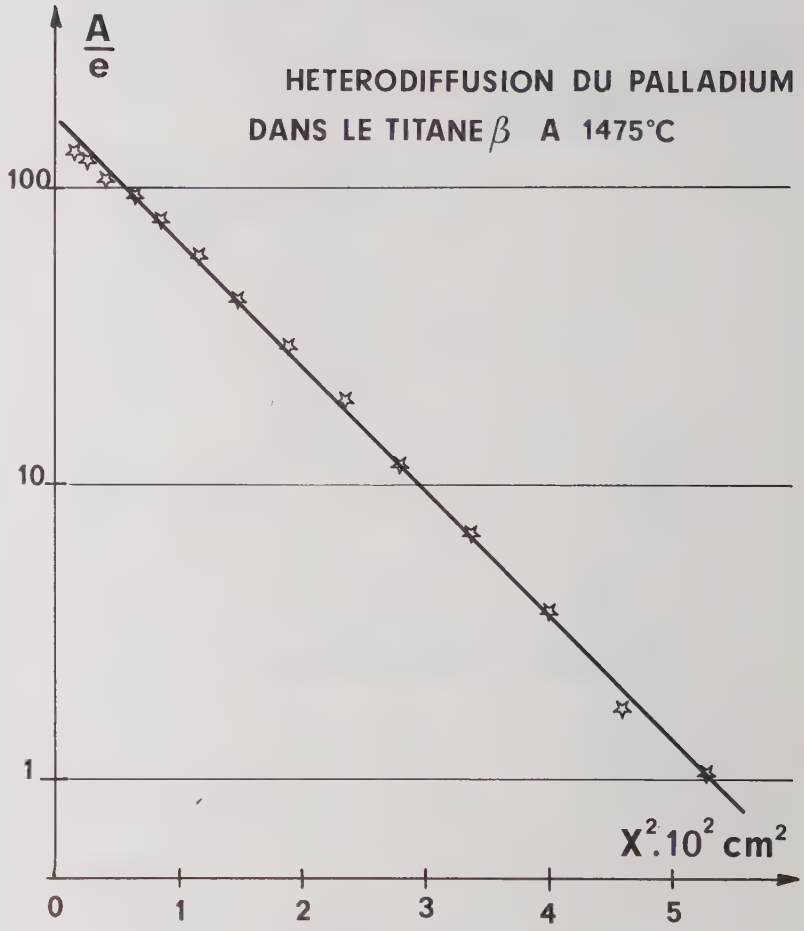

A/e
HETERODIFFUSION DU PALLADIUM
DANS LE TITANE β A 1475°C
100
10
1
X².10² cm²
0
1
2
3
4
5

FIG 21

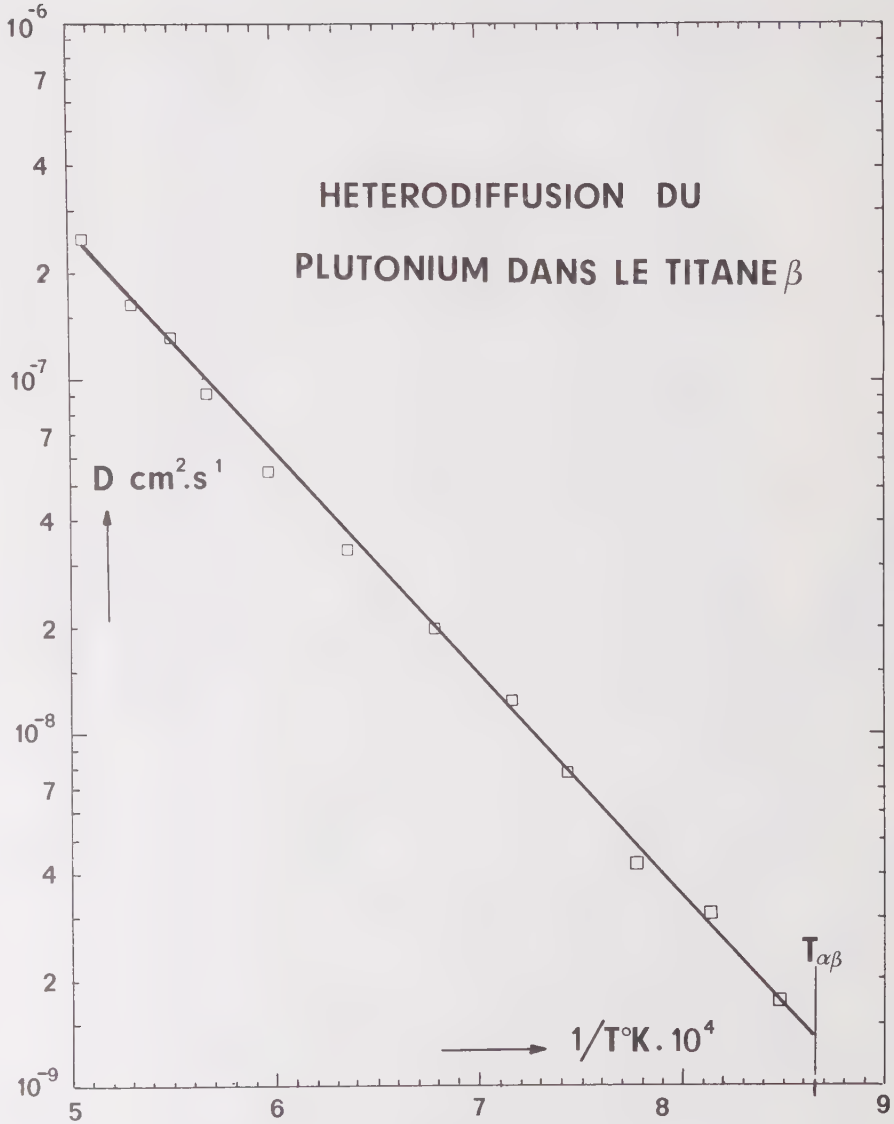

HETERODIFFUSION DU
PLUTONIUM DANS LE TITANE β
D cm².s⁻¹
1/T°K.10⁴
Tαβ
10⁻⁶
10⁻⁷
10⁻⁸
10⁻⁹
5
6
7
8
9

FIG 22

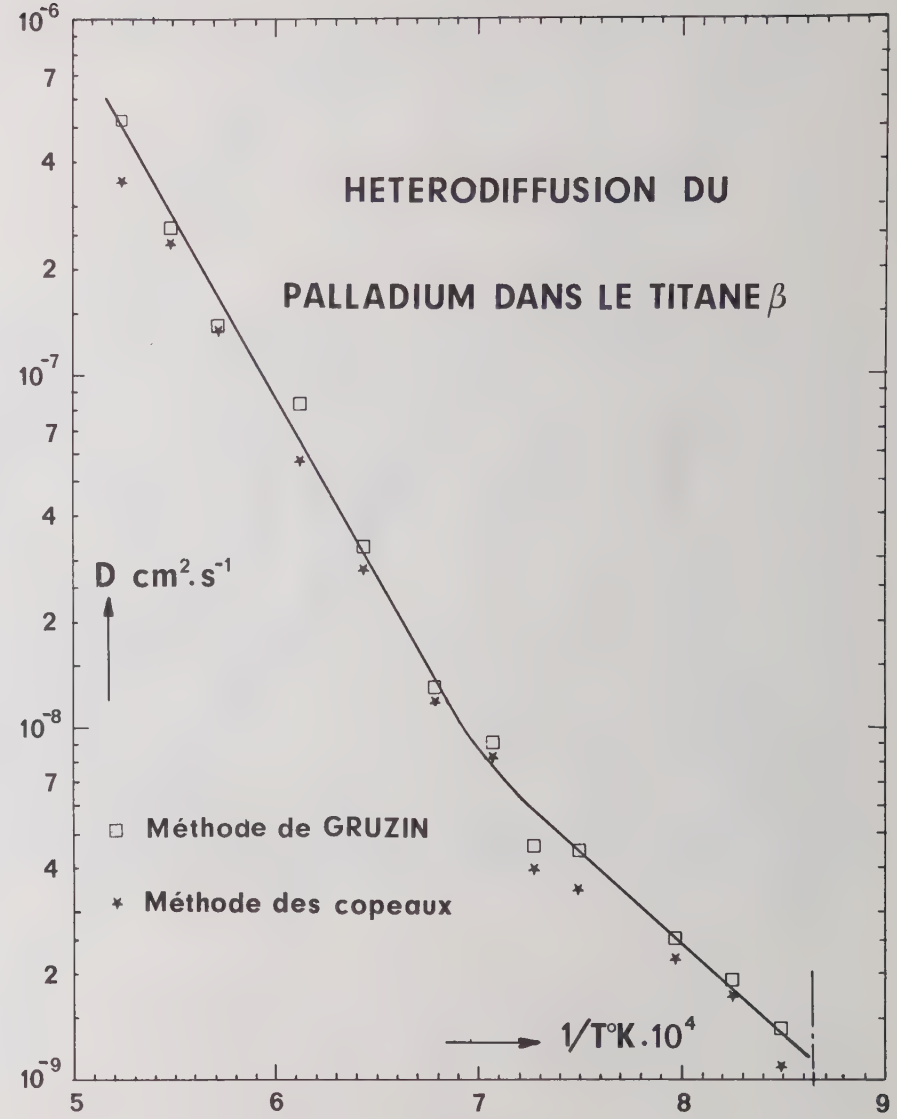

HETERODIFFUSION DU
PALLADIUM DANS LE TITANE β
D cm².s⁻¹
Méthode de GRUZIN
Méthode des copeaux
1/T°K.10⁴
10⁻⁶
10⁻⁷
10⁻⁸
10⁻⁹
5
6
7
8
9

FIG 23

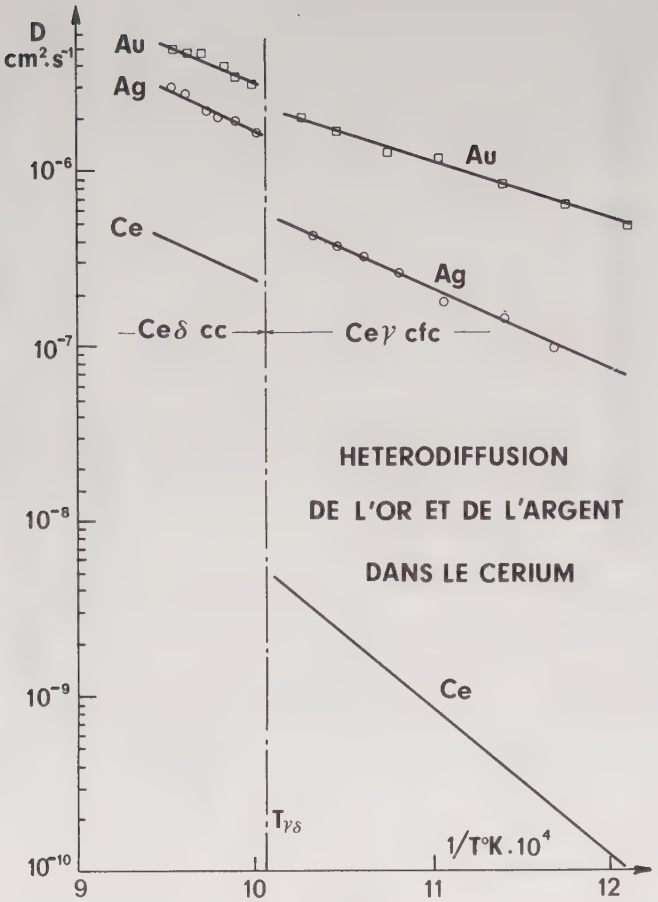

D
cm².s⁻¹
Au
Ag
Au
Ce
Ag
Ceδ cc
Ceγ cfc
HETERODIFFUSION
DE L'OR ET DE L'ARGENT
DANS LE CERIUM
Ce
Tγδ
1/T°K.10⁴
10⁻⁶
10⁻⁷
10⁻⁸
10⁻⁹
10⁻¹⁰
9
10
11
12

FIG 24

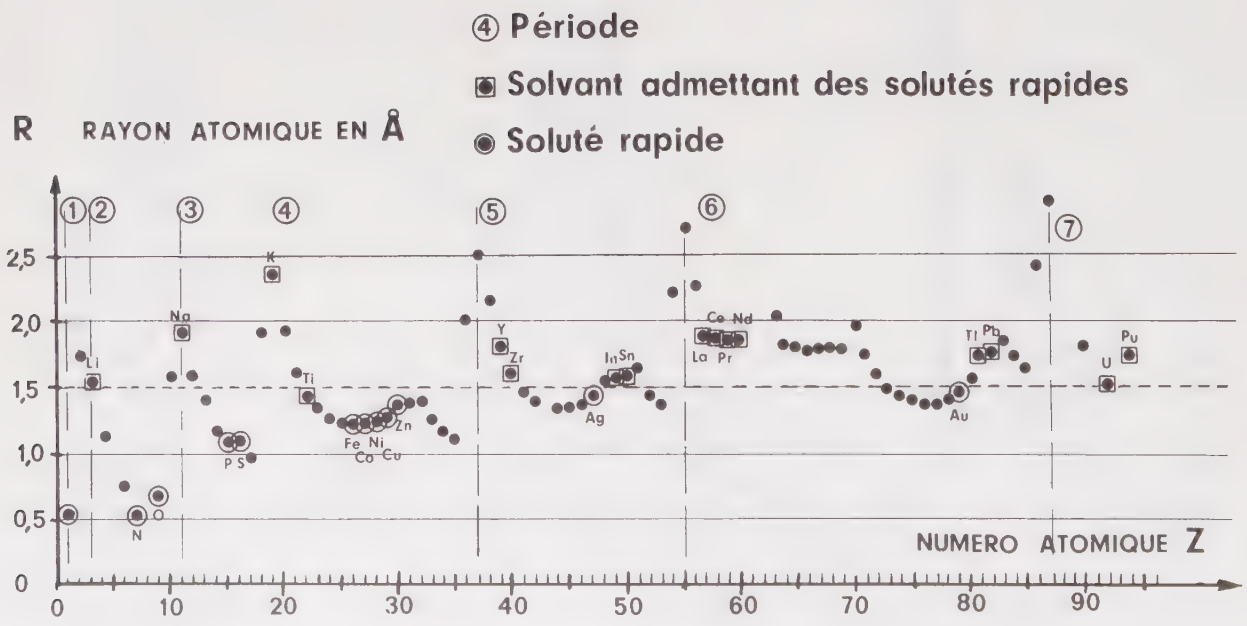

④ Période
Solvant admettant des solutés rapides
Soluté rapide
R RAYON ATOMIQUE EN Å
NUMERO ATOMIQUE Z
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
Li
Na
K
Ti
Fe Ni Co Cu
Zn
P S
N
O
Y
Zr
In Sn
Ag
Ce Nd
La Pr
Tl Pb
Au
U
Pu

FIG 25

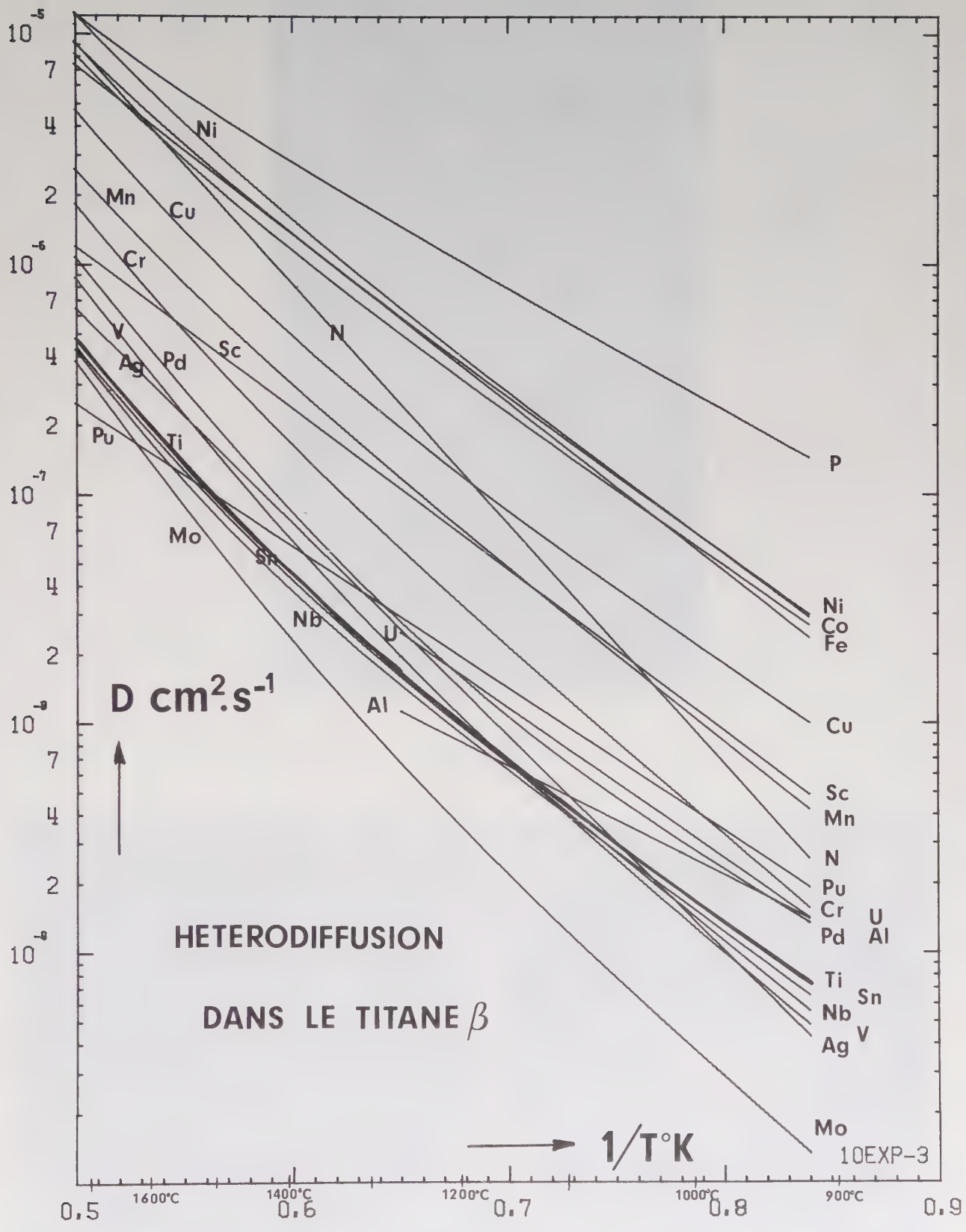

D cm².s⁻¹
HETERODIFFUSION
DANS LE TITANE β
1/T°K
10EXP-3
1600°C
1400°C
1200°C
1000°C
900°C
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
Ni
Mn
Cu
Cr
V
Ag
Pd
Sc
N
Pu
Ti
Mo
Sn
Nb
U
Al
P
Ni
Co
Fe
Cu
Sc
Mn
N
Pu
Cr
Pd
U
Al
Ti
Sn
Nb
Ag
V
Mo

FIG 26

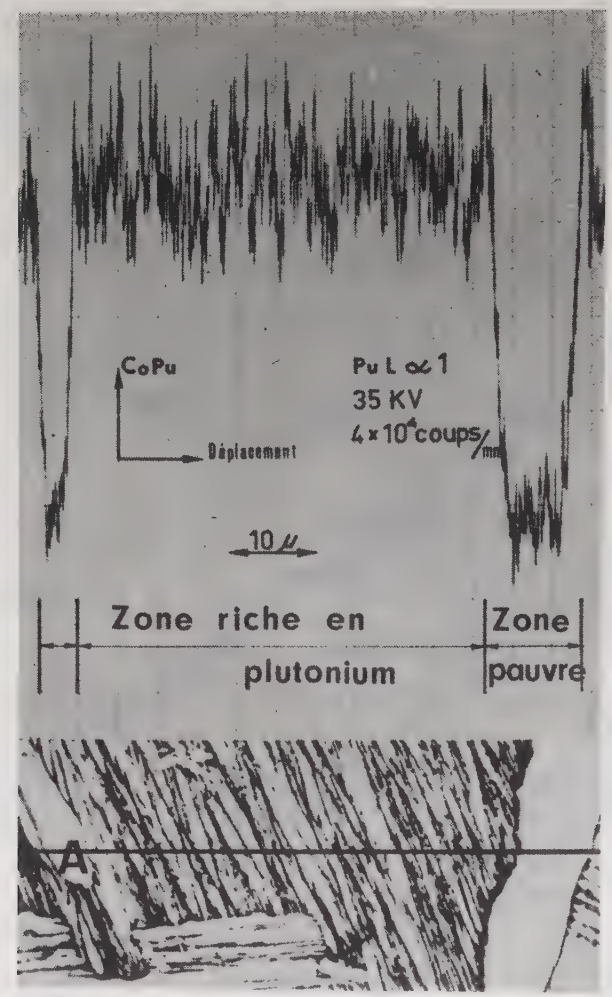
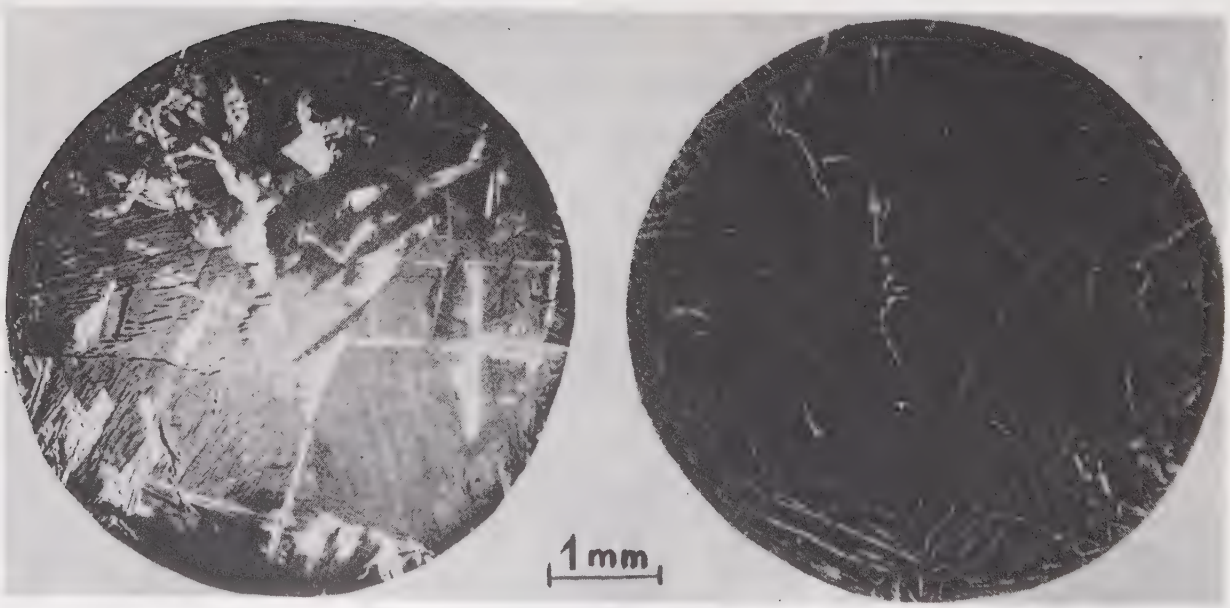


FIG 27



(a) (b)

Alliage Ti/2,5 pds % Pu recuit 200 h à 920 °C et trempé à l'huile. (a) Micrographie. (b) Autoradiographie α.

FIG 28

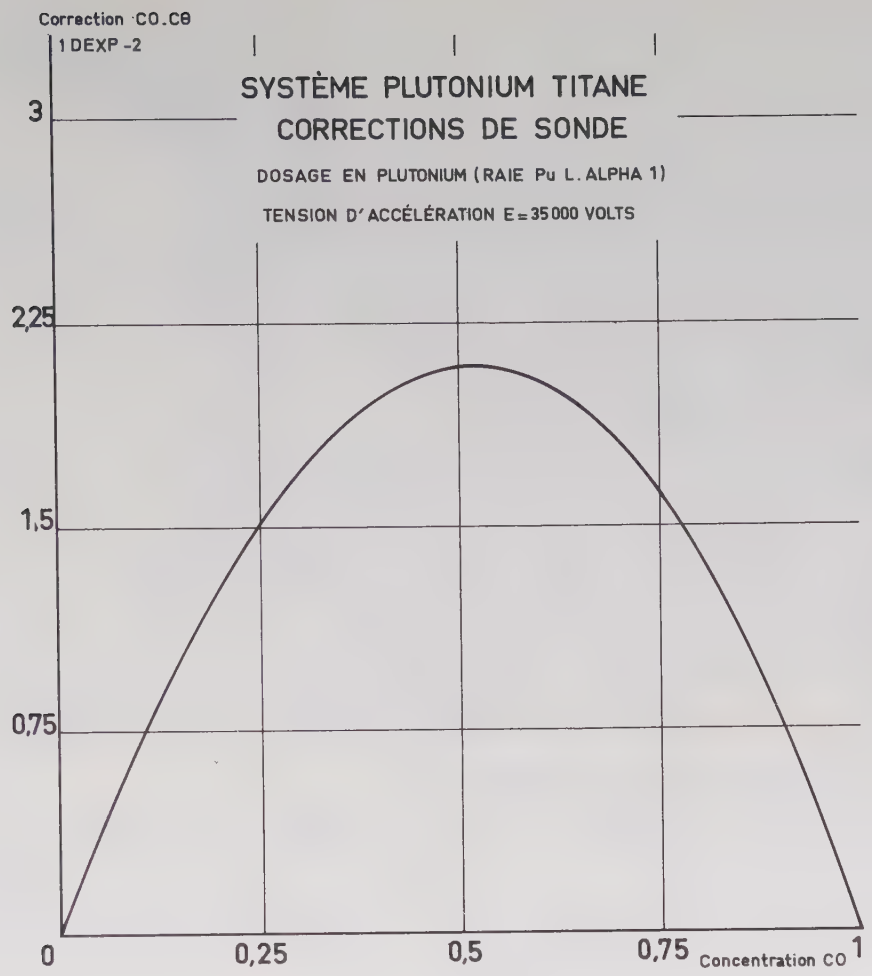

Correction CO.CO
1 DEXP -2
SYSTÈME PLUTONIUM TITANE
CORRECTIONS DE SONDE
DOSAGE EN PLUTONIUM (RAIE Pu L. ALPHA 1)
TENSION D'ACCÉLÉRATION E=35000 VOLTS
3
2,25
1,5
0,75
0
0,25
0,5
0,75
1
Concentration CO

Fig. 29

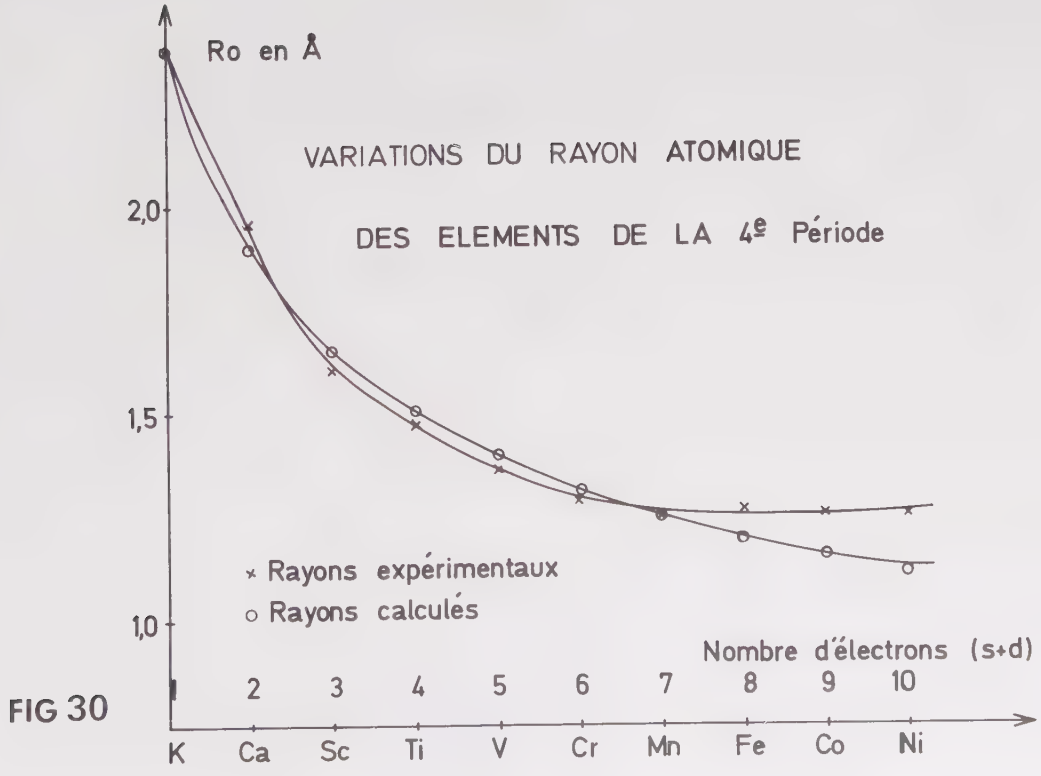

Ro en Å
VARIATIONS DU RAYON ATOMIQUE
DES ELEMENTS DE LA 4e Période
2,0
1,5
1,0
× Rayons expérimentaux
○ Rayons calculés
Nombre d'électrons (s+d)
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
K
Ca
Sc
Ti
V
Cr
Mn
Fe
Co
Ni

FIG 30

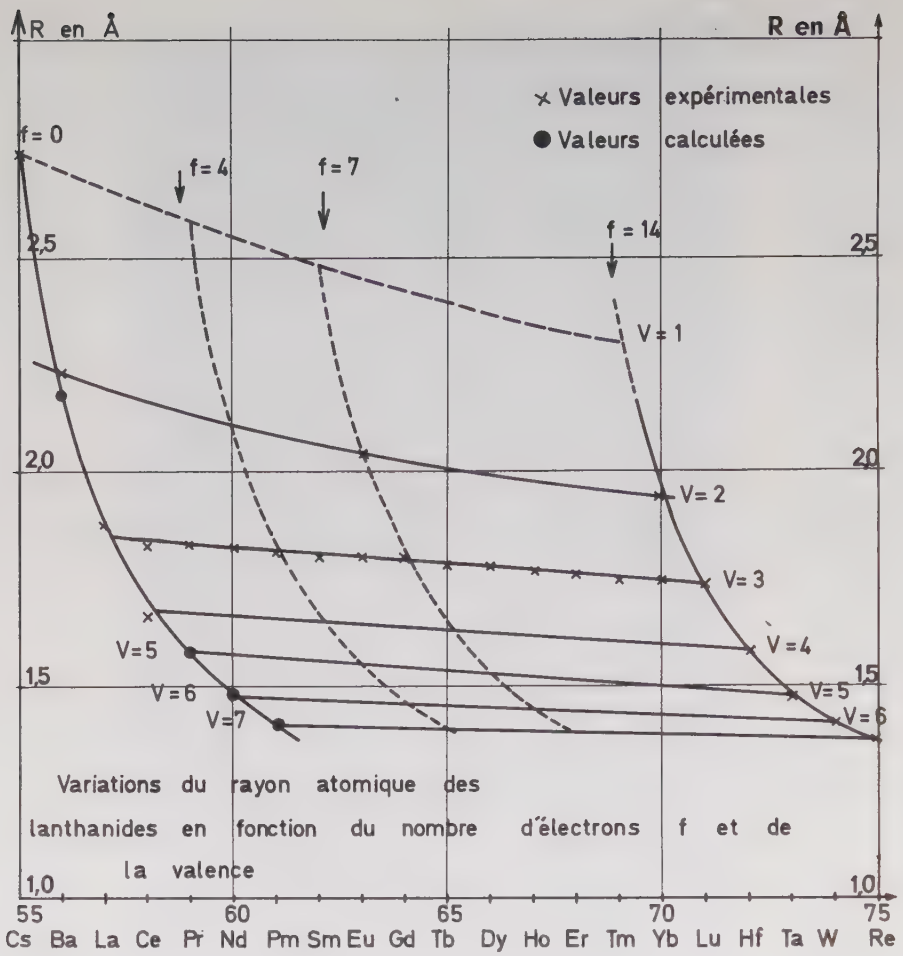

R en Å
R en Å
× Valeurs expérimentales
● Valeurs calculées
f = 0
f = 4
f = 7
f = 14
V = 1
V = 2
V = 3
V = 4
V = 5
V = 6
V = 7
2,5
2,0
1,5
1,0
Variations du rayon atomique des lanthanides en fonction du nombre d'électrons f et de la valence
55 60 65 70 75
Cs Ba La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu Hf Ta W Re

FIG 31

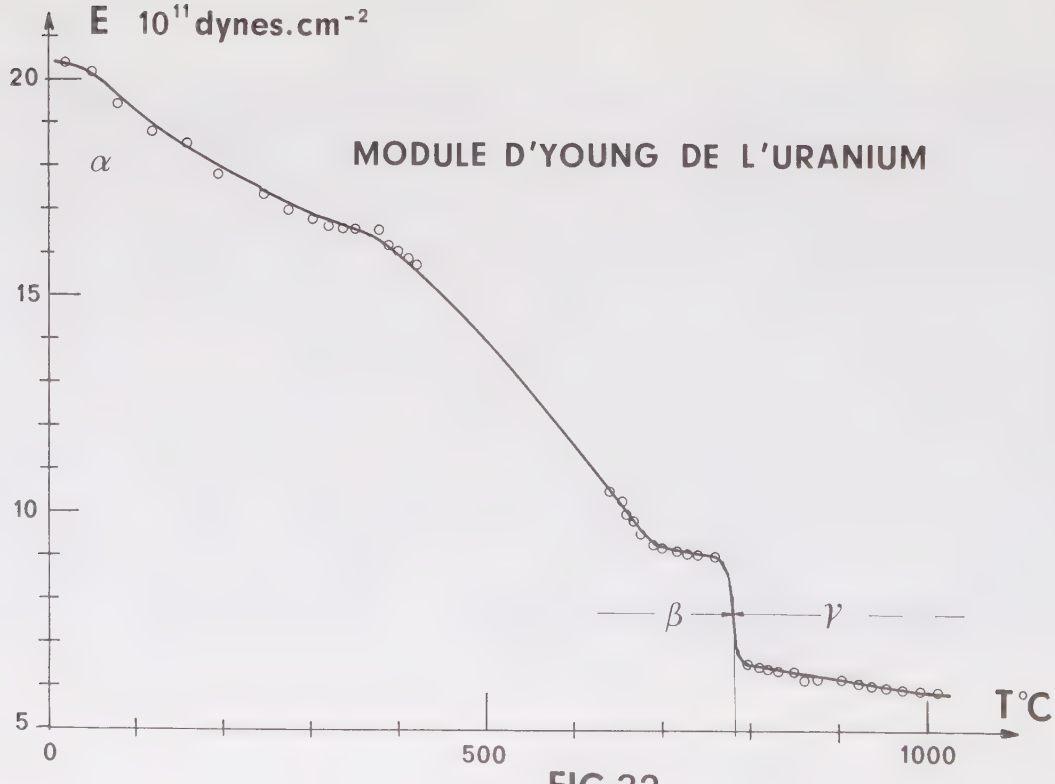

E 10¹¹ dynes.cm⁻²
MODULE D'YOUNG DE L'URANIUM
α
β
γ
20
15
10
5
0
500
1000
T°C

FIG 32

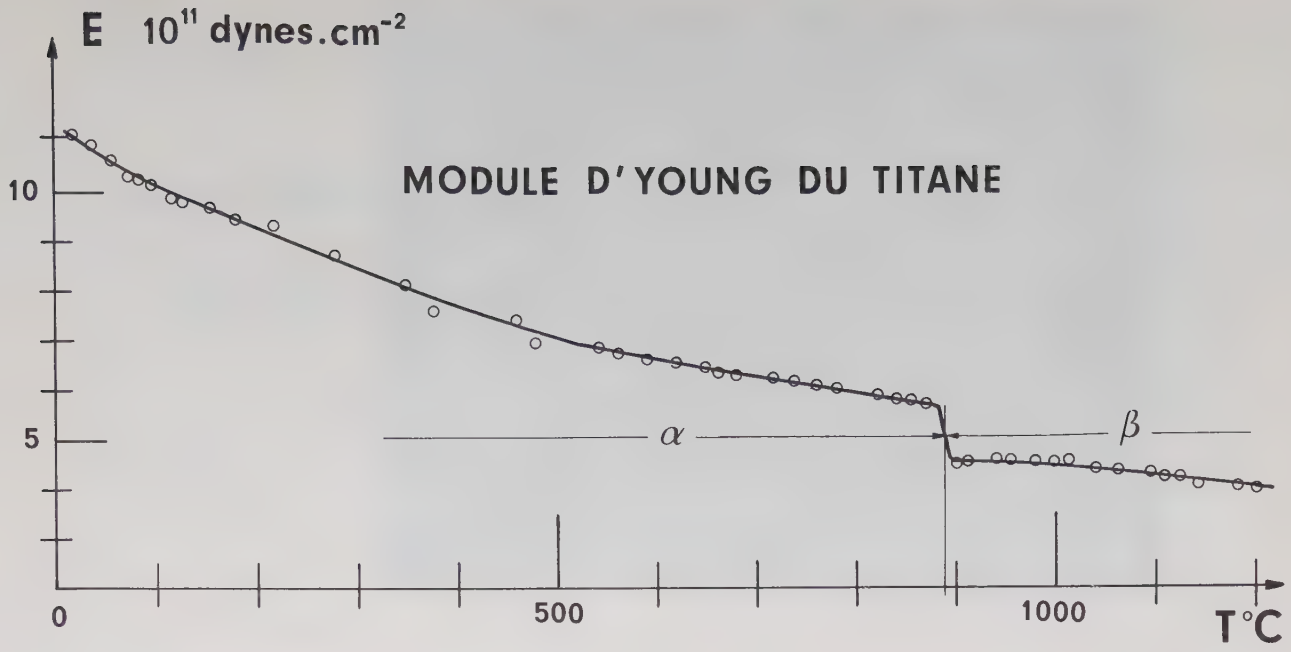

E 10^11 dynes.cm^-2
MODULE D'YOUNG DU TITANE
10
5
α
β
0
500
1000
T°C

FIG 33

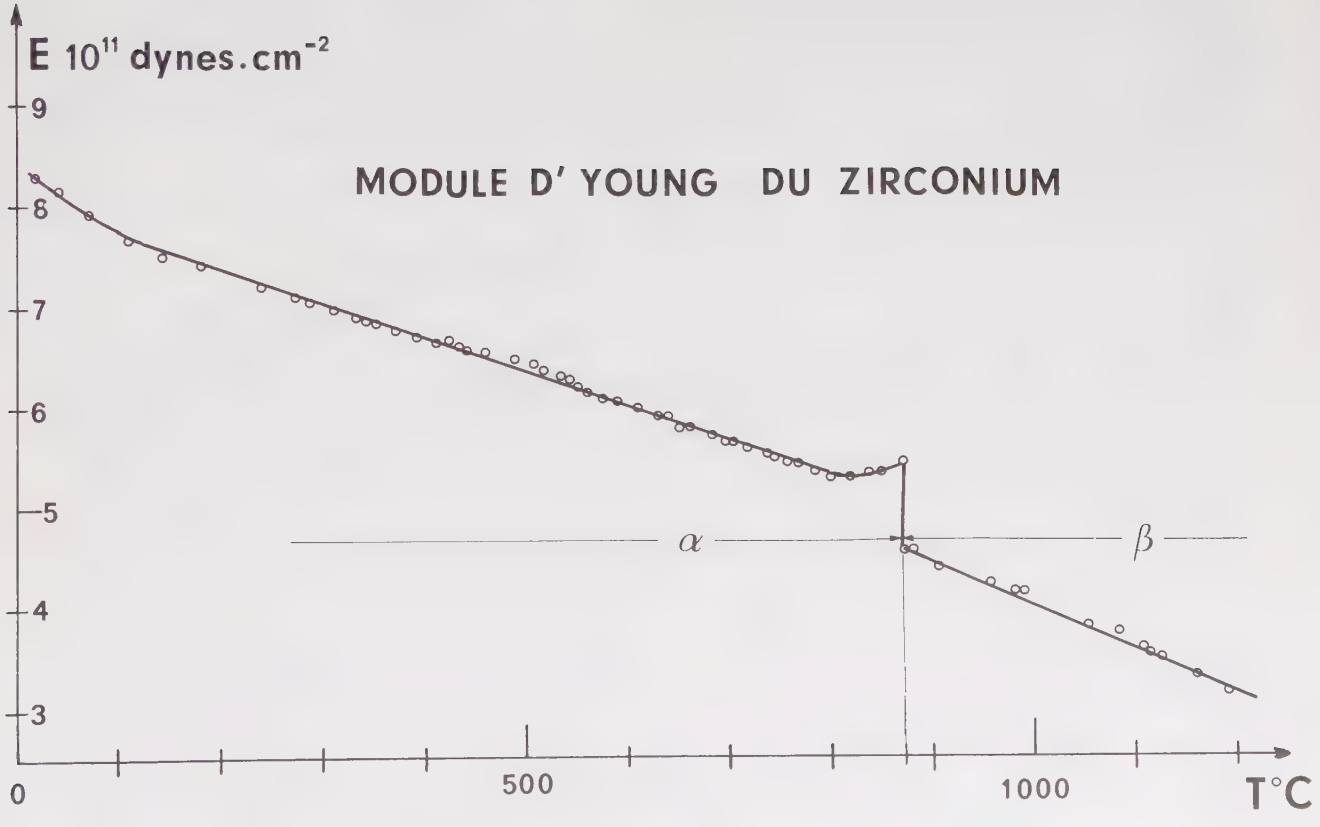
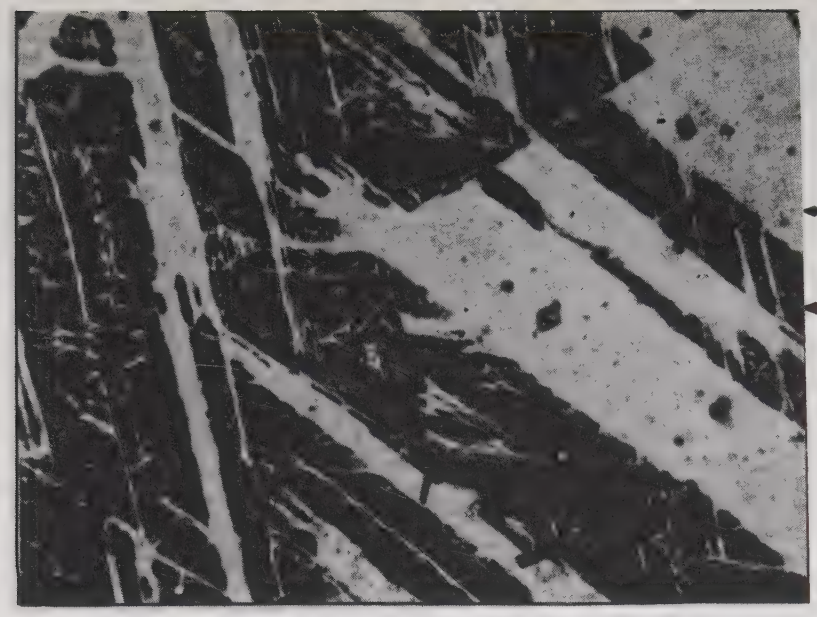

E 10^11 dynes.cm^-2
MODULE D' YOUNG DU ZIRCONIUM
9
8
7
6
5
4
3
α
β
0
500
1000
T°C

FIG 34



LANTHANE Micrographie

FIG 35

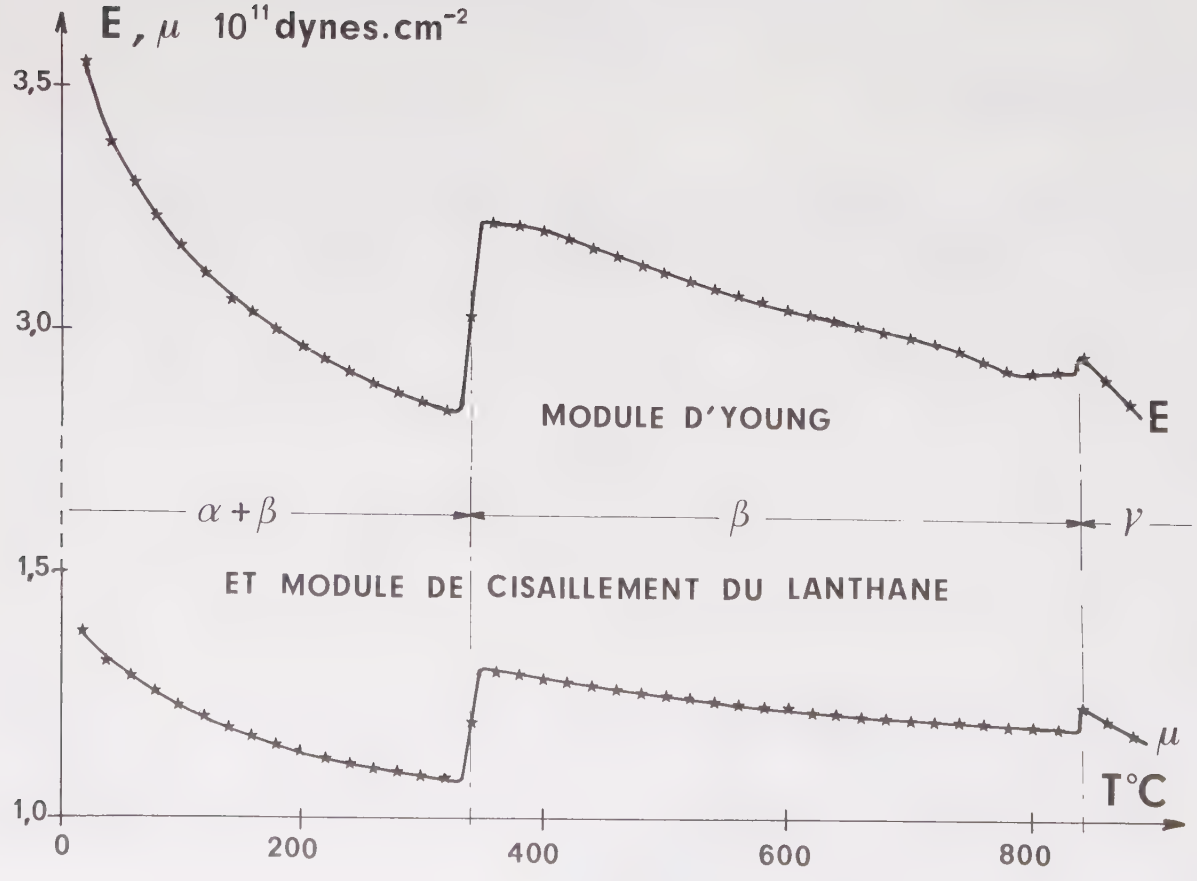


FIG 36

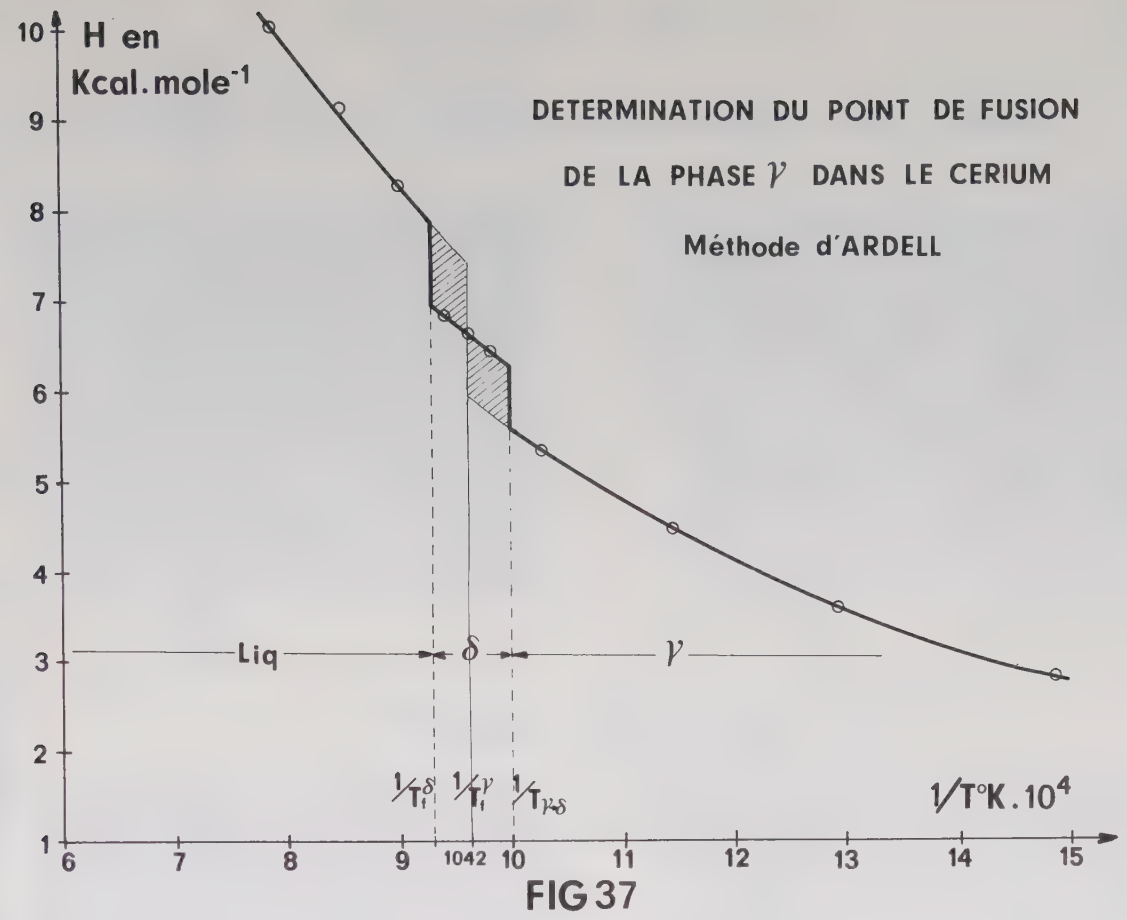

H en Kcal.mole-1
DETERMINATION DU POINT DE FUSION
DE LA PHASE γ DANS LE CERIUM
Méthode d'ARDELL
Liq
δ
γ
1/T°K.10^4
1042

FIG 37

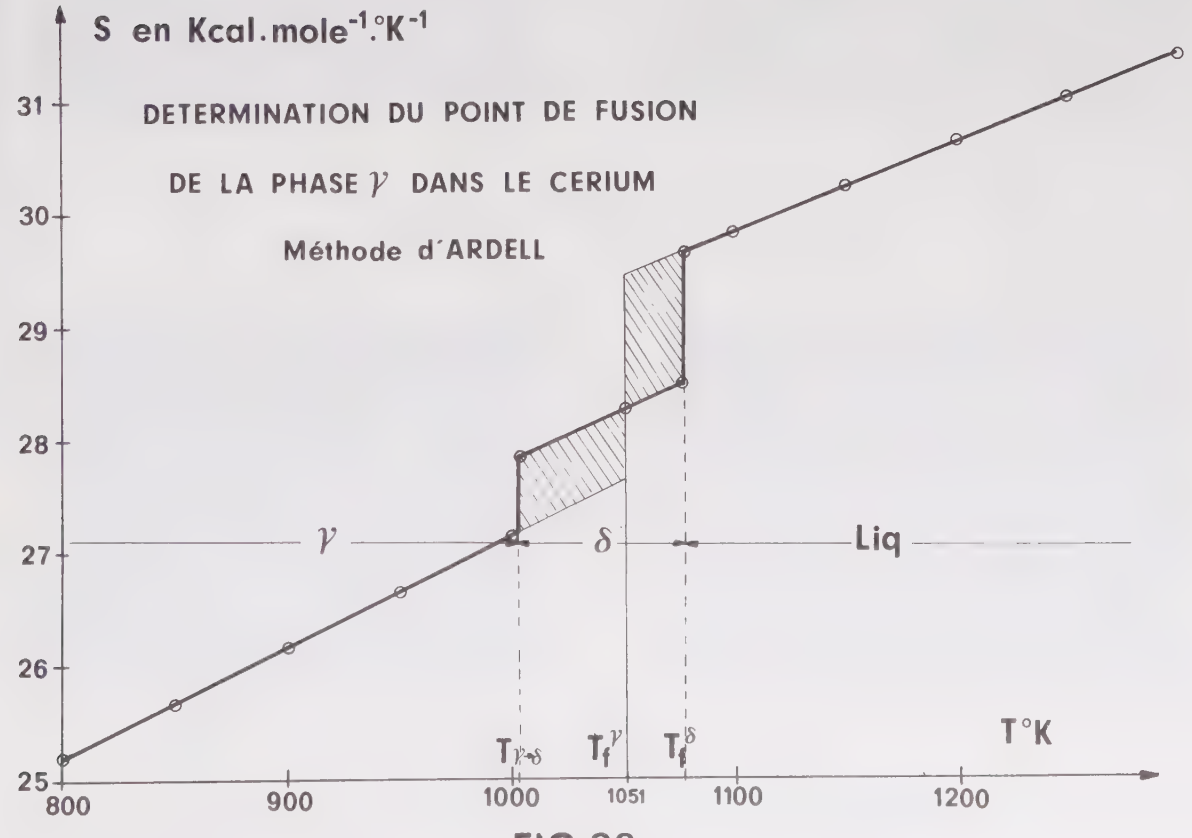

S en Kcal.mole-1.°K-1
DETERMINATION DU POINT DE FUSION
DE LA PHASE γ DANS LE CERIUM
Méthode d'ARDELL
γ
δ
Liq
T°K
800
900
1000
1051
1100
1200

FIG 38

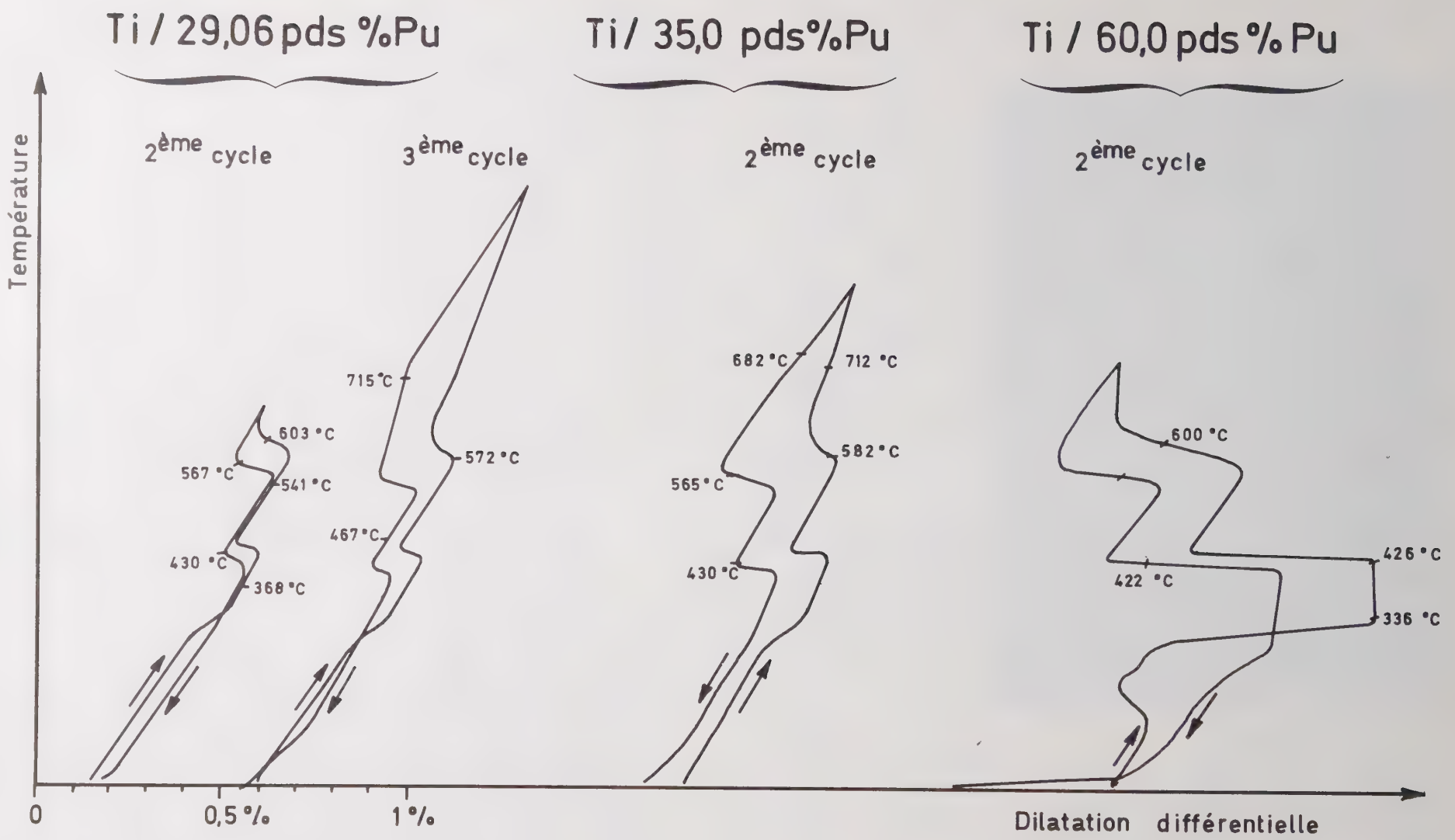
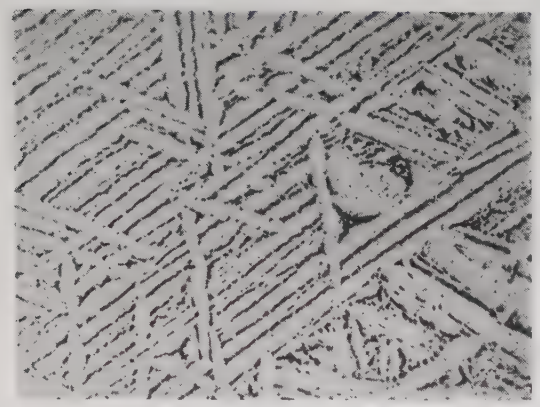


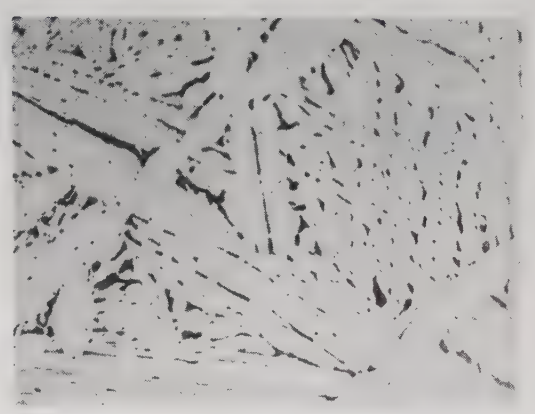
FIG 39 : Courbes dilatométriques d'alliages Ti - Pu

ALLIAGES Pu -Ti

Recuits 300h à 520°C et trempés à l'huile

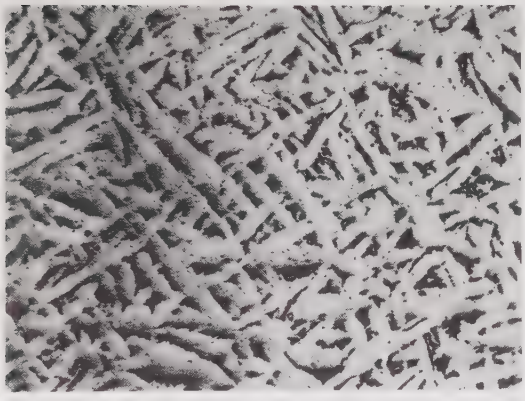


200 μ AL3230



60 μ AL3232

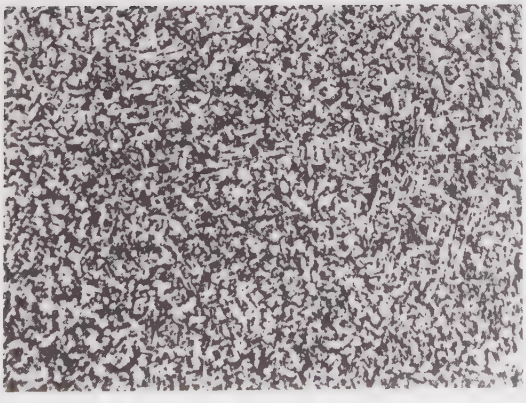
Alliage Ti/29,06 pds % Pu



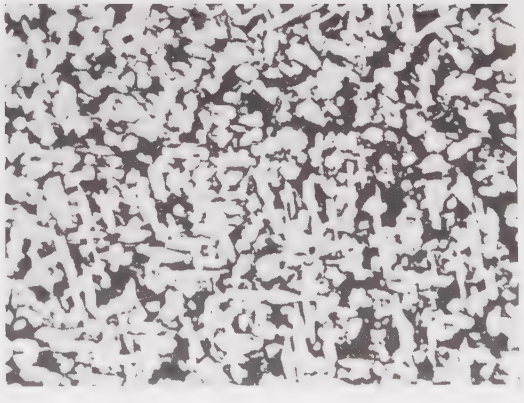
100 μ AL3333

40 μ AL3336

Alliage Ti/35,0 pds % Pu



200 μ AL3513



60 μ AL3516

Alliage Ti/60,0 pds % Pu

Fig 40

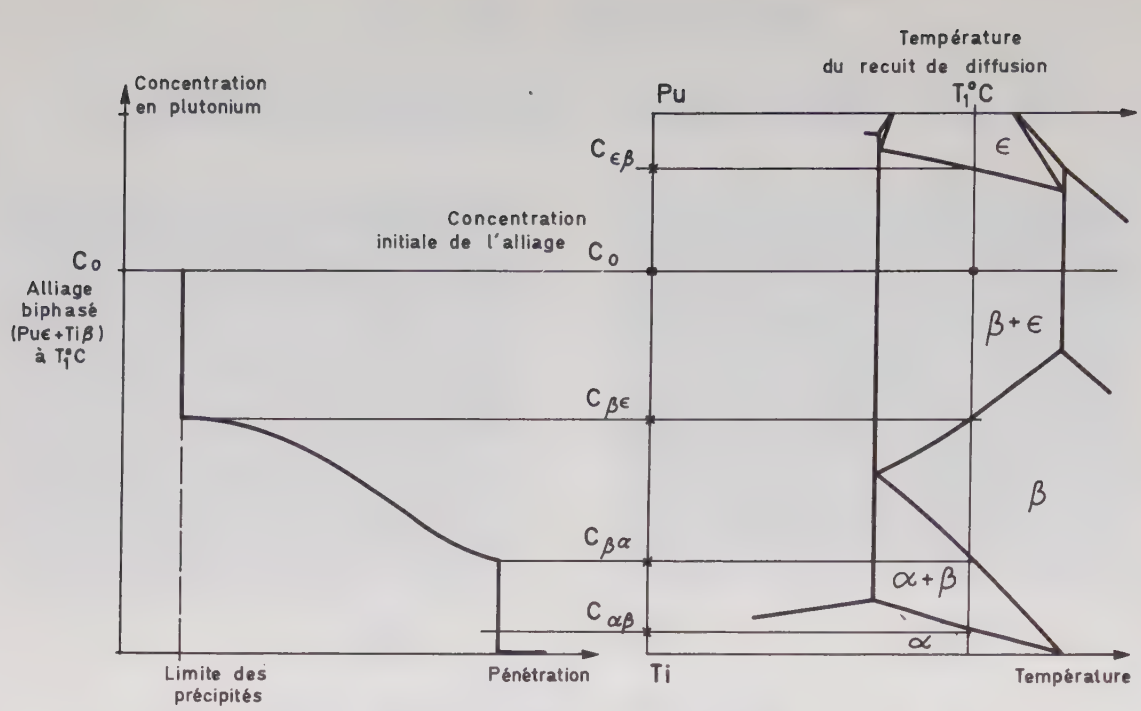


FIG 41 : Relation entre le diagramme d'équilibre et la courbe de diffusion d'un couple (Puε+Tiβ)/Ti α

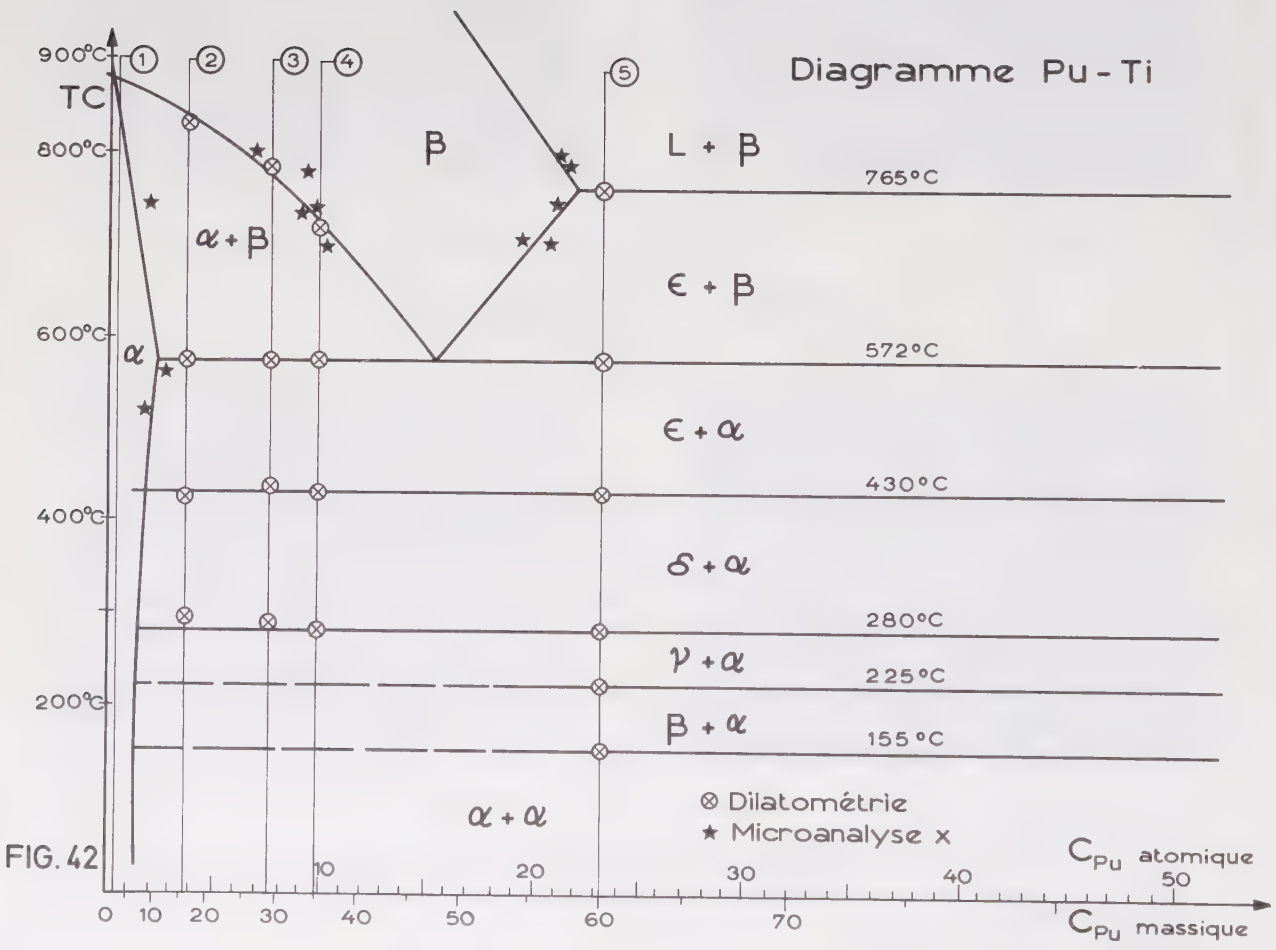


FIG. 42

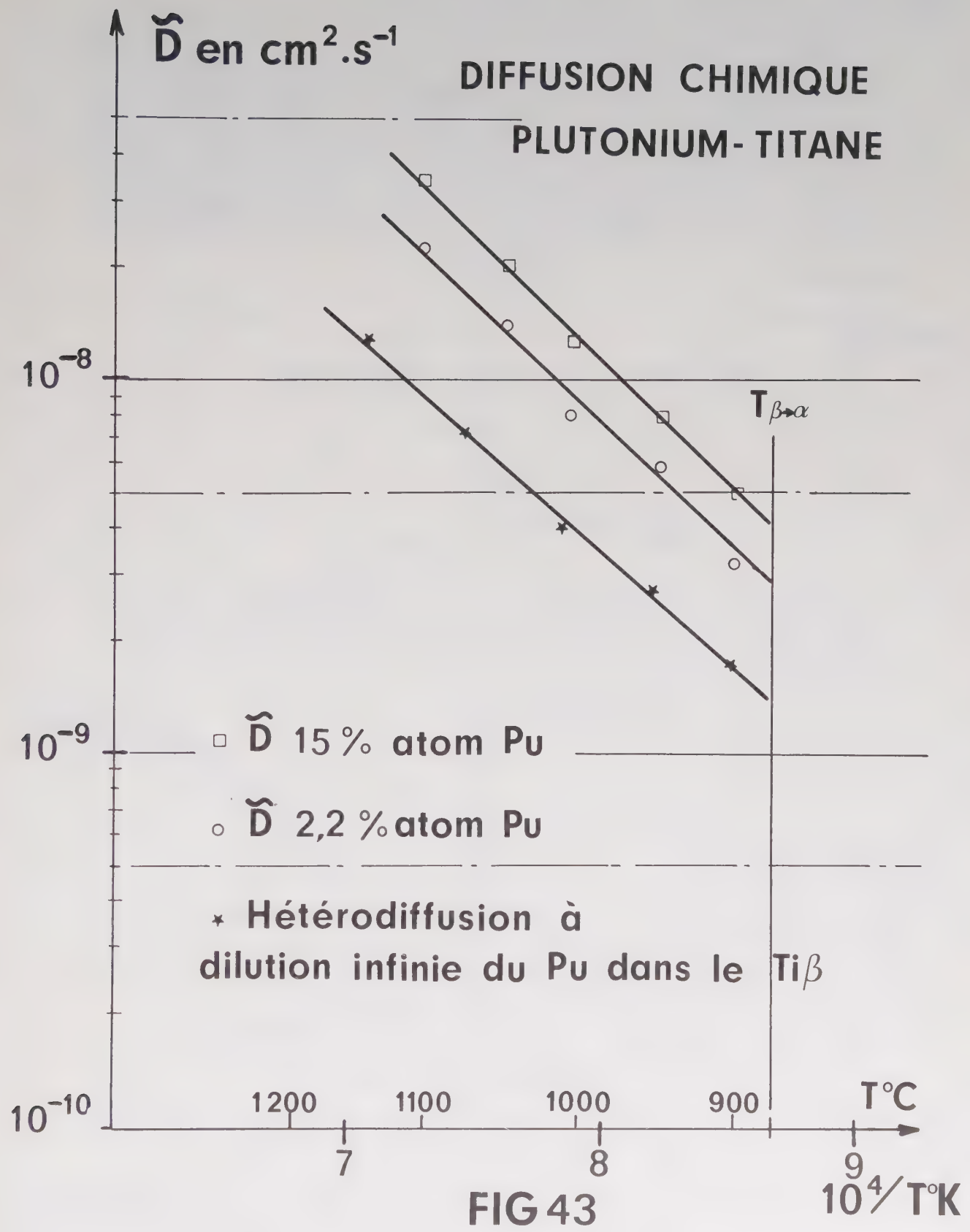
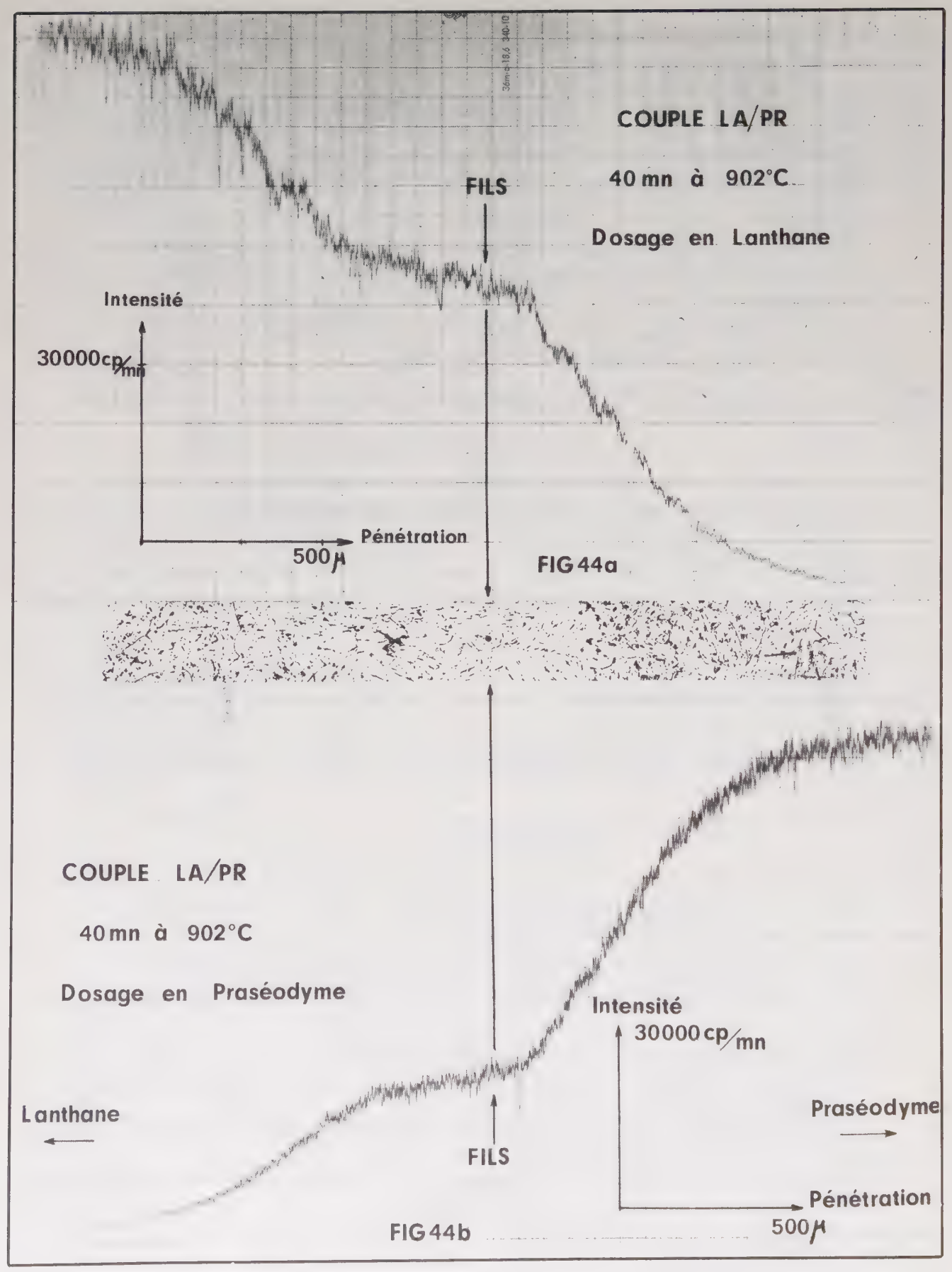
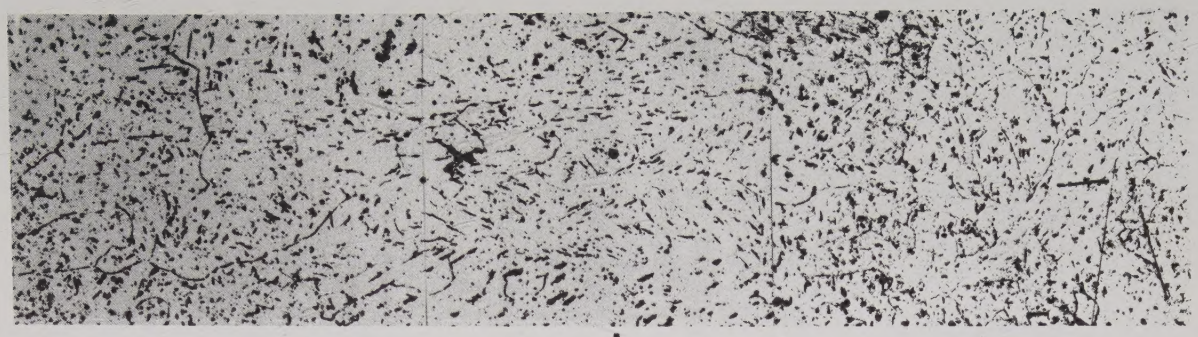

$\tilde{D}$ en $cm^2.s^{-1}$
DIFFUSION CHIMIQUE
PLUTONIUM- TITANE
10^{-8}
10^{-9}
10^{-10}
$T_{\beta\to\alpha}$
□ $\tilde{D}$ 15 % atom Pu
○ $\tilde{D}$ 2,2 % atom Pu
⋆ Hétérodiffusion à dilution infinie du Pu dans le Tiβ
1200
1100
1000
900
T°C
7
8
9
$10^4/T°K$

FIG 43


COUPLE LA/PR
40 mn à 902°C
Dosage en Lanthane
FILS
Intensité
30000cp/mn
Pénétration
500µ
FIG 44a
COUPLE LA/PR
40 mn à 902°C
Dosage en Praséodyme
Intensité
30000 cp/mn
Lanthane
FILS
Praséodyme
Pénétration
500µ
FIG 44b

200 µ



Lanthane

FILS

Praséodyme

Micrographie de la zone de diffusion

COUPLE LA/PR

FIG44c

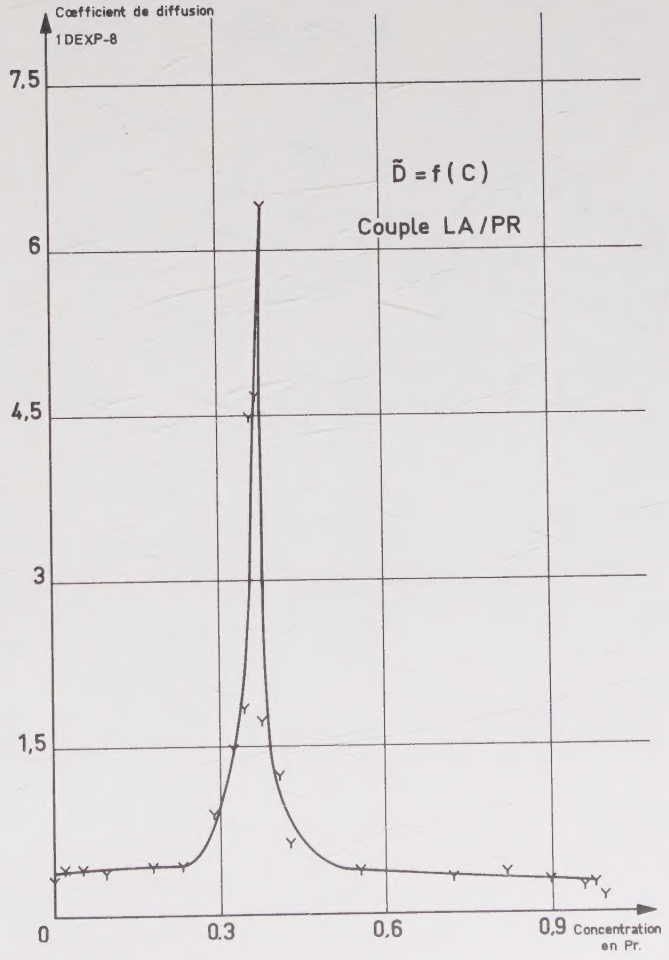


Fig 45

Vu et approuvé

ORSAY, le 23 février 1973

Le Vice-Président du Centre d'Orsay

M. STEINBERG